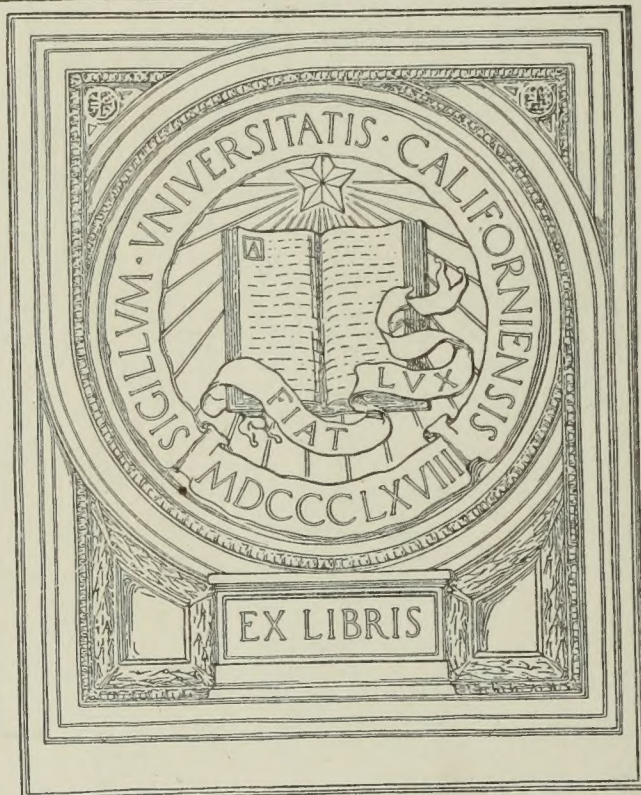


*Enzyklopädie
der
technischen Chemie*

MEDICAL SCHOOL
LIBRARY



EX LIBRIS

COLLEGE OF PHARMACY

Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Berlin

California College of Pharmacy

Zweiter Band

Äthyläther – Braunkohle

Mit 330 Textabbildungen

URBAN & SCHWARZENBERG

BERLIN

N., FRIEDRICHSTRASSE 105b

WIEN

I., MAXIMILIANSTRASSE 4

1915
R

Nachdruck der in diesem Werke enthaltenen Artikel sowie Übersetzung derselben in fremde Sprachen ist nur mit Bewilligung der Verleger gestattet

Alle Rechte, ebenso das Recht der Übersetzung in die russische Sprache vorbehalten.

TP9
V41
v. 2
1915
D

Mitarbeiterverzeichnis.

Prof. A. Albert, Wien.
Dr. Paul Alexander, Berlin.
Prof. Dr. K. Arndt, Berlin.
Dr. Ernst B. Auerbach, Berlin—Baumschulen-
weg.
A. Bach, Genf.
Hüttendirektor a. D. Emil Bahlsen, Frankfurt
a. M.
Dr. A. Bartels, Harburg a. E.
Ob.-Ing. Friedrich Barth, Nürnberg.
Dipl.-Ing. Ernst Baerwind, Berlin.
Dr. Carlo Baezner, Seelze b. Hannover.
Dr. L. Benda, Mainkur bei Frankfurt a. M.
Eugen Bergmann, Fabrikbesitzer, Calbe a. S.
Dr. W. Bertelsmann, Berlin—Waidmannslust.
Dr.-Ing. L. Bloch, Berlin.
Dr. C. Richard Böhm, Berlin.
Dr. R. Böhme, Köln a. Rh.
Dr. Gustav Bonwitt, Berlin.
Prof. Max Bottler, Würzburg.
Dr. E. Brauer, Leipzig.
Prof. Dr. G. Bredig, Karlsruhe i. B.
Prof. H. Brüggemann, Mülhausen i. E.
Dr. H. Brunswig, Berlin—Steglitz.
Ingenieur F. A. Bühler, Berlin—Lichterfelde.
Prof. Franz Částek, Příbram (Böhmen).
Chemisches Laboratorium für Tonindustrie
Prof. Dr. H. Seger & E. Cramer G. m. b. H.
Berlin.
Dr. Georg Cohn, Berlin.
Direktor Dr. Hans Dessauer, Aschaffenburg.
Dr. Theodor Diehl, Berlin—Lichterfelde.
Prof. Dr. Hugo Ditz, Prag.
Dr. L. Doermer, Hamburg—Gr. Borstel.
E. Drouilly, Paris.
Dr. Ernst Duntze, Berlin.
Prof. Dr. Felix Ehrlich, Breslau.
Prof. Dr. Alexander Eibner, München.
Dr. Arthur Eichengrün, Berlin.
Direktor Dr. Robert Eichloff, Greifswald.
Dr. Alfred Eisenstein, Lobositz a. E.
Dr. G. Ellrodt, Berlin.

Prof. Dr. Franz Erban, Wien.
Dr. Gg. Erlwein, Berlin.
Ing.-Chem. Ph. Eyer, Halberstadt.
Dr. Fritz Frank, Berlin.
Prof. Dr. Paul Friedländer, Darmstadt.
Dipl.-Ing. Felix Fritz, Triest.
Prof. Dr. Robert Gans, Berlin.
Priv.-Doz. Dr. C. Freih. v. Girsewald, Berlin.
Dr. Franz Goldschmidt, Berlin—Wilmsdorf.
Prof. Dr.-Ing. P. Goerens, Aachen.
Dr. E. Graefe, Dresden.
Dr. E. Graeger, Berlin.
Prof. Dr. Eugène Grandmougin, Mülhausen
i. Els.
Prof. Dr. H. Großmann, Berlin.
Prof. Dr.-Ing. E. Günther, Breslau.
Dozent Dr.-Ing. H. Hanemann, Berlin.
Königl. Baurat Eugen Hausbrand, Berlin.
Ing. C. Heine, Düsseldorf.
Dipl.-Ing. Otto Heinrich, Berlin.
Dr. A. Helfenstein, Wien.
Dr. Albert Hempel, Leipzig—Öttsch.
Prof. Dr. W. Henneberg, Berlin.
Dipl.-Ing. Dr. Erich Herre, Berlin.
Prof. Dr. R. O. Herzog, Prag.
Prof. Dr. A. Hesse, Berlin-Wilmsdorf.
Prof. Dr. F. Willy Hinrichsen, Berlin-Zehlendor-
dorf.
Prof. Dipl.-Ing. Rudolf Hoffmann, Claustal—
Harz.
Obering. Dipl.-Ing. Ernst Hurlbrink, Berlin.
Zivilingenieur Fritz Hoppe, Berlin.
Dr. Valentin Hottenroth, Sydowsaue b. Stettin.
Direktor Josef M. Illfelder, Fürth.
Dr. Ernst Jacoby, München.
Prof. Dr. M. Jacoby, Berlin.
Prof. Dr. Ernst Jänecke, Hannover.
Dr. M. Jewnin, Berlin.
Hüttendirektor Franz Juretzka, Langelsheim
a. Harz.
Prof. Dr. Gerhard Just, Berlin.
Dr. Fritz Kalkow, Offenbach a. M.

- Dr.-Ing. H. Kellermann, Charlottenburg.
 Prof. Dr. Gustav Keppeler, Hannover.
 Dr. Wilhelm Kiby, Nürnberg.
 Dr. Richard Kissling, Bremen.
 M. Klar, Hannover—Kleefeld.
 Dr. Josef Klein, Mannheim.
 Dr. W. Knecht, Zürich.
 Dipl.-Ing. Martin Krause, Berlin.
 Direktor Dr. C. Krauß, Köln.
 Dr. P. Krische, Berlin—Lichterfelde.
 Dr. Konrad Kubierschky, Eisenach.
 Dr. Robert Lepetit, Mailand.
 Königl. Brandinspektor Fritz Leybold, Berlin.
 Dr. Willi Loewenstein, Berlin.
 Chemiker C. Lüdecke, Biebrich a. Rh.
 Dr. Richard Lüders, Berlin.
 Geh. Rat Prof. Dr. W. Marckwald, Berlin.
 Prof. Dr. B. M. Margosches, Brünn.
 Dr. Georg Meyerheim, Berlin.
 Prof. Dr. Otto Mohr, Berlin—Hermsdorf.
 Direktor Dr. Martin Mugdan, Nürnberg.
 Dipl.-Ing. Peter Müller, Teutschental.
 Direktor Dr. Richard Müller, Eilenburg bei Leipzig.
 Dr. A. Neuburger, Berlin.
 Dr.-Ing. Martin W. Neufeld, Berlin.
 Dr. M. P. Neumann, Berlin.
 Prof. Dr. Franz Novak, Wien.
 Gewerbeassessor Dr.-Ing. Karl Nugel, Berlin.
 Prof. Dr.-Ing. Paul Oberhoffer, Breslau.
 Prof. Dr. Johannes Paeßler, Freiberg i. Sa.
 Dr.-Ing. Josef Patek, Berlin.
 Dr. Peters, Berlin.
 Prof. Dr. Amé Pictet, Genf.
 Dr. Georg Pinkus, Berlin.
 Priv.-Doz. Obering. Dr. Marcello v. Pirani, Berlin.
 Dr. Wilhelm Pohl, Manchester.
 Dr.-Ing. O. Pütz, Tarnowitz (Ob.-Schlesien).
 Dr. Hermann Rabe, Charlottenburg.
 Geh. Rat Dr. F. Regelsberger, Berlin—Lichterfelde.
 Prof. Dr. Eugen Ristenpart, Chemnitz.
 Prof. Dr. W. A. Roth, Greifswald.
 Dr. Robert Rübenkamp, Dresden—Blasewitz.
 Prof. Dr. W. G. Ruppel, Höchst a. M.
 Prof. Dr. Franz Sachs, Berlin.
 Dr.-Ing. A. Sander, Karlsruhe i. B.
 Direktor Dr. Robert E. Schmidt, Elberfeld.
 Priv.-Doz. Dr. Josef Schmidt, Wien.
 Dr. Hans Schneider, Frankfurt a. M.
 Dr. Otto Schott, Heidelberg.
 Dr. Fritz Schrauth, Berlin.
 Dipl.-Ing. Ernst Schuchardt, Berlin-Friedenau.
 Prof. Dr. Carl G. Schwalbe, Eberswalde.
 Dr. Hermann Serger, Braunschweig.
 Direktor Dr. Ottokar Serpek, Paris.
 Dr. P. Siedler, Berlin—Zehlendorf.
 Dr.-Ing. Felix Singer, Selb (Bayern).
 Dr. Fritz Spitzer, Berlin.
 Prof. Dr. Hans Stockmeier, Nürnberg.
 Direktor W. G. Stolper, Teutschental.
 Dr. Albert Szameitat, Flörsheim a. M.
 Dr. Rudolf Taussig, Wien.
 Baurat Dipl.-Ing. Franz Paul Tillmetz, Fürth i. B.
 Priv.-Doz. Dr. W. Treadwell, Berlin.
 Dr. P. W. Uhlmann, Berlin.
 Prof. Dr. Fritz Ullmann, Berlin.
 Dr. Martin Ullmann, Hamburg—Horn.
 Prof. Dr. Max von Unruh, Charlottenburg.
 Prof. Dr. L. Vanino, München.
 Prof. Dr. I. H. Vogel, Berlin.
 Dr. August Voelker, Köln a. Rh.
 Dr.-Ing. Bruno Wäser, Magdeburg.
 Dr. Max Weger, Erkner bei Berlin.
 Dr. O. Weil, Essen—Ruhr.
 Dr.-Ing. Ernst Weißhuhn, Berlin.
 Ing.-Chem. Ludwig Wickop, Berlin—Wilmsdorf.
 Prof. Dr. W. Windisch, Berlin.
 Priv.-Doz. Dr. Fritz Wirth, Berlin.
 Dr. Ernst Wulff, Hamburg.
 Dr. H. Wüstenfeld, Berlin—Neu-Finkenkrug.
 Dr. F. Zernik, Berlin.
 Prof. Dr. R. Zsigmondy, Göttingen.
 Dr. Jos. Zubelen, Basel.

Abkürzungen.

<i>A.</i>	Liebigs Annalen	<i>B. H. R.</i>	Berg- und Hüttenmännische Rundschau
<i>A. ch.</i>	Ann. de Chimie et de Physique	<i>B. H. Ztg.</i>	Berg- und Hüttenmännische Zeitung
<i>A. ch. anal. appl.</i>	Annales de chimie analytique appliquée	<i>Bio. Z.</i>	Biochemische Zeitschrift
<i>AEG</i>	Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin	<i>Bio. Ztrbl.</i>	Biochemisches Zentralblatt
<i>Agfa</i>	Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin	<i>Bl.</i>	Bulletin d. l. Soc. chim. de France
<i>A. Inst. Past.</i>	Annales de l'Institut Pasteur	<i>Bl. Belgique</i>	Bulletin de l'Académie royale de Belgique
<i>Am.</i>	American Chemical Journal	<i>Bl. du Froid.</i>	Bulletin Mensuel de l'Association International du Froid
<i>A. Min.</i>	Ann. des Mines	<i>Bl. Pétersbourg</i>	Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg
<i>Am. Ph.</i>	American Journal of Pharmacie	<i>Bl. Sucre. & Dist.</i>	Bulletin de l'Assoc. des Chimistes de Sucrierie et de Distillerie
<i>Am. Soc.</i>	Journal of the Americ. chem. Soc.	<i>Boehringer</i>	C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof
<i>Ann. Phys.</i>	Annalen der Physik	<i>Brandes</i>	Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland
<i>A. P.</i>	Amerikanisches Patent	<i>Braunk.</i>	Die Braunkohle
<i>A. Ph.</i>	Archiv der Pharmazie	<i>Cal.</i>	Calorien
<i>A. ph. nat.</i>	Archives des sciences physiques et naturelles	<i>Cassella</i>	Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M.
<i>Ap. Z.</i>	Apothekerzeitung	<i>cbm</i>	Kubikmeter
<i>Arb. K. Ges.-Amt</i>	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt	<i>ccm</i>	Kubikzentimeter
<i>Arch. Glas & Ker.</i>	Arch. Physikal. Chem. des Glases und der keramischen Massen	<i>Ch. Apparatur</i>	Chemische Apparatur
<i>Arch. Hyg.</i>	Archiv für Hygiene	<i>Ch. G.</i>	Chemical Gazette ed. by Francis
<i>Arch. Phot.</i>	Archiv für wissenschaftliche Photographie	<i>Ch. Ind.</i>	Die chemische Industrie
<i>Atm.</i>	Atmosphäre	<i>Ch. N.</i>	Chemical News
<i>Akad. W.</i>	Sitzungsberichte der Kgl. Preuß. Akademie der Wissenschaften, Berlin	<i>Ch. Rev. Fett- & Harz-I.</i>	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
<i>B.</i>	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	<i>Ch. Techn. Z.</i>	Allgemeine österreichische Chemiker- und Techniker-Zeitung
<i>Bamag</i>	Berlin - Anhaltische Maschinenbau A.-G.	<i>Ch. V.</i>	Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (Stuttgart)
<i>BASF</i>	Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen a. Rh.	<i>Ch. Weekbl.</i>	Chemisch Weekblad
<i>Bayer</i>	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen	<i>Ch. Ztg.</i>	Chemiker-Zeitung
<i>B. D. Bot. Ges.</i>	Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft	<i>Ch. Ztrbl.</i>	Chemisches Zentralblatt
<i>B. D. Pharm. Ges.</i>	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft	<i>Ch. Ztschr.</i>	Chemische Zeitschrift
<i>B. D. V. öff. Ges.</i>	Berichte des Deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege	<i>Ciba.</i>	Gesellschaft für chemische Industrie, Basel
<i>°Be.</i>	Grade Baume	<i>Clayton.</i>	The Clayton Aniline Comp. Limited in Clayton b. Manchester
<i>Beilstein</i>	Beilstein, Handbuch der organischen Chemie	<i>cm</i>	Zentimeter
<i>Bergh. J.</i>	Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch	<i>Colleg.</i>	Collegium
<i>Berl. klin. W.</i>	Berliner klinische Wochenschrift	<i>C. r.</i>	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences (Paris)
		<i>D</i>	Dichte (Spez. Gew.)

Abkürzungen.

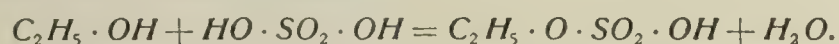
<i>D</i> ₄ ²⁰	Spez. Gew. bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°	<i>Jäger</i>	Carl Jäger, Anilinfarbenfabrik, Barmen
<i>D. A. B.</i>	Deutsches Apothekerbuch, früher Pharmacopoea germanica	<i>J. Agr. Sc.</i>	Journal of Agriculture Science
<i>D. A. 5.</i>	Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe	<i>Jahrb. Ph.</i>	Jahrbuch für praktische Pharmazie
<i>Des.</i>	Desinfektion	<i>J. Ch. I.</i>	Journal of the Soc. of Chem. Industry
<i>D. Essig</i>	Deutsche Essigindustrie, Die	<i>J. Ch. Ph.</i>	Journal de Chimie et de Physique
<i>Dingler</i>	Dinglers Polytechnisches Journal	<i>J. Engin. Chem.</i>	Journal of Industrial and Engineering Chemistry, The
<i>D. mediz. W.</i>	Deutsche medizinische Wochenschrift	<i>J. G.</i>	Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung
<i>D. P. a.</i>	Deutsche Patentanmeldung	<i>J. Gaslight</i>	Journal of Gaslight and Water Supply
<i>D. R. P.</i>	Deutsches Patent	<i>J. Landw.</i>	Journal für Landwirtschaft
<i>Durand</i>	Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel	<i>J. Min.</i>	Jahrbuch für Mineralogie
<i>dz</i>	Doppelzentner = 100 kg	<i>J. Ph.</i>	Journal de Pharmacie
<i>Eis & Kälte</i>	Eis- & Kälteindustrie	<i>J. Pharm. Ch.</i>	Journal de Pharmacie et de Chimie
<i>Electr.</i>	Electrician	<i>J. Phys. Ch.</i>	Journal of Physical Chemistry
<i>Electrochem.</i>	Electrochemical Industry	<i>J. pr. Ch.</i>	Journal für praktische Chemie
<i>Electrochem. met. Ind.</i>	Electrochemical and metallurgical Industry	<i>Ir.</i>	Iron
<i>Elektrochem. Z.</i> . . .	Elektrochemische Zeitschrift	<i>Ir. A.</i>	Iron Age
<i>Electr. Rev.</i>	Electrical Review	<i>Ir. a. St. J.</i>	Journal of the Iron and Steel Institute
<i>Electr. W. a. E.</i> . . .	Electrical World and Engineering	<i>Ir. C. R.</i>	Iron and Coal Trades Review, The
<i>El. Ztschr.</i>	Elektrotechnische Zeitschrift	<i>Ir. M.</i>	Iron and Steel Magazine, The
<i>E. M.</i>	Engineering and Mining Journal	<i>Ir. Tr. J.</i>	Iron Trade Journal
<i>E. P.</i>	Englisches Patent	<i>J. russ. phys.-chem. Ges.</i>	Journal der russ. phys.-chem. Gesellschaft
<i>Färb. Ztg.</i>	Färber-Zeitung	<i>Kalle.</i>	Kalle & Co., Biebrich a. Rh.
<i>Farben Ztg.</i>	Farbenzeitung	<i>Keram. R.</i>	Keramische Rundschau
<i>Fer.</i>	Ferrum	<i>kg</i>	Kilogramm
<i>Flörsheim</i>	Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. Main	<i>Kinzlberger</i>	Kinzlberger & Co., Prag
<i>Fortschritte Ch. Phys.</i>	Fortschritte der Chemie, Physik und physik. Chemie	<i>Knoll</i>	Knoll & Cie., Ludwigshafen a. Rh.
<i>F. P.</i>	Französisches Patent	<i>Kolloid. Beih.</i>	Kolloidchemische Beihefte
<i>Fr.</i>	Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie	<i>konz.</i>	konzentriert
<i>Friedländer</i>	Friedländer, P., Fortschritte der Teerfarbenfabrikation	<i>Kp</i> ₇₆₀	Siedepunkt bei 760 mm Druck
<i>g</i>	Gramm	<i>Kunstst.</i>	Kunststoffe
<i>G.</i>	Gazzetta chimica italiana	<i>KW</i>	Kilowatt
<i>Geigy</i>	Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy & Co., Basel	<i>l</i>	Liter
<i>Ges.</i>	Gesundheit, Zeitschrift für Städtehygiene	<i>Landw. Jahrb.</i>	Landwirtschaftliche Jahrbücher
<i>Ges. Ing.</i>	Gesundheitsingenieur	<i>Leonhardt</i>	Farbwerk Mülheim vorm. A. Leonhardt & Co., Anilinfarben- und Chemische Fabrik, Mülheim a. M.
<i>Gew. Mus.</i>	Mitteilungen des k. k. Technologischen Gewerbemuseums Wien	<i>Levinstein</i>	Levinstein, Limited, Vale Works, Blackley near Manchester
<i>Gew.-%</i>	Gewichtsprozent	<i>Lunge-Berl</i>	Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsverfahren. VI. Auflage.
<i>Gew.-T.</i>	Gewichtsteil	<i>Lyon</i>	Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes société anonyme, Lyon
<i>Gl.</i>	Glückauf	<i>m</i>	Meter
<i>Griesheim</i>	Chemische Fabrik Griesheim Elektron in Frankfurt a. M. und Oehlerwerk in Offenbach a. M.	<i>M.</i>	Monatshefte für Chemie
<i>Gummi Ztg.</i>	Gummizeitung	<i>Merck</i>	E. Merck, Darmstadt
<i>Heyden</i>	Chemische Fabrik von Heyden in Radebeul b. Dresden	<i>Met.</i>	Metallurgie
<i>hl</i>	Hektoliter	<i>Met. u. Erz</i>	Metall und Erz
<i>Holiday</i>	Read Holiday & Sons, Limited in Huddersfield	<i>Met. and Chem. Eng.</i>	Metallurgical and Chemical Engineering
<i>HK</i>	Hefner-Kerzen	<i>M. D. L. G.</i>	Mitteilungen der Deutschen Landwirtschafts - Gesellschaft
<i>Hyg. R.</i>	Hygienische Rundschau	<i>mg</i>	Milligramm
<i>J.</i>	Jahresbericht der Chemie		
<i>J. A. Ch.</i>	Journal of the Analytical Chemistry (Amerika)		

<i>Milchw. Ztrlbl.</i>	Milchwirtschaftliches Zentralblatt	<i>qmm</i>	Quadratmillimeter
<i>Milch-Ztg.</i>	Milchzeitung	<i>R.</i>	Recueil d. trav. ch. d. Pays-Bas
<i>Million. t</i>	Millionen <i>t</i>	<i>rac.</i>	racemisch
<i>Mineral Ind.</i>	Mineral Industry	<i>Radium.</i>	Radium, Le
<i>Min. J.</i>	Mining Journal	<i>Rev. g. Ch. p. et appl.</i>	Revue générale de Chimie pure et appliquée
<i>Mitt. K. Ges.-Amt</i>	Mitteilungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes	<i>Rev. ind.</i>	Revue industrielle
<i>Mitt. Materialpr.</i>	Mitteilungen des Materialprüfungsamtes in Groß-Lichterfelde	<i>Rev. Metall.</i>	Revue de Métallurgie
<i>M. K.</i>	Medizinische Klinik	<i>Rep. Pharm.</i>	Repertorium der Pharmazie
<i>M. Kgl. Prüf. A.</i>	Mitteilungen der Kgl. Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung	<i>Riedel.</i>	J. D. Riedel, A.-G. in Berlin
<i>M. L. B.</i>	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.	<i>R. P.</i>	Russisches Patent
<i>mm</i>	Millimeter	<i>Sandoz</i>	Chemische Fabrik vorm. Sandoz & Co., Basel
<i>Mol.</i>	Molekül	<i>Scheideanstalt</i>	Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler in Frankfurt a. M.
<i>Mol.-Refr.</i>	Molekularrefraktion	<i>Schering</i>	Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin
<i>Molk. Ztg.</i>	Molkerei-Zeitung	<i>Schmelzp.</i>	Schmelzpunkt
<i>Mol.-Gew.</i>	Molekulargewicht	<i>Schöllkopf.</i>	Schöllkopf, Hartford & Hanna Co., Buffalo N. Y.
<i>Möhlau-Bucherer</i>	R. Möhlau u. H. T. Bucherer, Farbenchemisches Praktikum. Leipzig 1908.	<i>Schultz</i>	Farbstofftabellen von G. Schultz
<i>Monnet</i>	Société chimique des usines du Rhône anciennement Gilliard, P. Monnet & Cartier, St. Fons bei Lyon	<i>Schw. P.</i>	Schweizerisches Patent
<i>M. Sc.</i>	Moniteur Scientifique	<i>Schw. W. Pharm.</i>	Schweizerische Wochenschrift für Pharmazie
<i>Münch. med. W.</i>	Münchener mediz. Wochenschrift	<i>Seifens.</i>	Seifensieder-Zeitung
<i>N. A. ph. nat.</i>	Archives de sciences physiques et naturelles, Nouvelle période	<i>Sil.</i>	American Journal of sciences and arts (Silliman)
<i>Nat. R.</i>	Naturwissenschaftliche Rundschau	<i>Soc.</i>	Journal of the chem. Soc. of London
<i>N. J. Min.</i>	Jahrbuch für Mineralogie. Neue Folge	<i>Spez. Gew.</i>	Spezifisches Gewicht
<i>Ö. P.</i>	Österreichisches Patent	<i>Sprechs.</i>	Sprechsaal, Der
<i>opt.-akt.</i>	optisch-aktiv	<i>St. Denis</i>	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis (Seine)
<i>Ost. Ch. Ztg.</i>	Österreichische Chemiker-Zeitung.	<i>St. u. E.</i>	Stahl und Eisen
<i>Öst. Verein</i>	Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Werk Hruschau	<i>t</i>	Tonne = 1000 kg
<i>Ö. Z. B. H.</i>	Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	<i>t. Meer</i>	Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer in Ürdingen a. Rh.
<i>P.</i>	Patentblatt	<i>Ton-Ind.</i>	Tonindustriezeitung
<i>P. A.</i>	Poggendorfs Annalen	<i>° Tr.</i>	Grade Tralles
<i>Papier Ztg.</i>	Papierzeitung	<i>Trans. A. I. M. E.</i>	Transactions of the Americ. Institute of Mining Engineers
<i>Petr.</i>	Petroleum	<i>° Tw.</i>	Grade Twaddle
<i>Ph. Belg.</i>	Pharmakopoea Belgica	<i>V. B. G.</i>	Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes
<i>Ph. Helvet.</i>	Pharmakopoea Helvetica	<i>Veröff. K. Ges.-Amt</i>	Veröffentlichungen aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Berlin
<i>Phil. Trans.</i>	Philosophical Transactions of the Royal Society of London	<i>V. öff. Ges.</i>	Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege
<i>Ph. P.</i>	Pharmazeutische Post	<i>Vol.-%</i>	Volumenprozent
<i>Phys. Z.</i>	Physikalische Zeitschrift	<i>Vol.-T.</i>	Volumenteil
<i>Ph. Zentralh.</i>	Pharmazeutische Zentralhalle	<i>Verein f. ch. I.</i>	Verein für chem. Industrie in Frankfurt a. M.
<i>Ph. Ztg.</i>	Pharmazeutische Zeitung	<i>W. Abw.</i>	Wasser und Abwasser
<i>Proc. Chem. Soc.</i>	Proceedings of the Chemical Society	<i>Wiener Akad. Ber.</i>	Wiener Akademischer Bericht
<i>Proc. R. Soc.</i>	Proceedings of the Royal Society of London	<i>W. Brauerei</i>	Wochenschrift für Brauerei
<i>‰</i>	Promille	<i>W. E.</i>	Wärmeeinheiten
<i>%</i>	Prozent	<i>W. J.</i>	Wagners Jahresbericht
<i>%ig</i>	prozentig	<i>Winther.</i>	Winther, Patente der organischen Chemie
<i>PS</i>	Pferdestärke	<i>Wülfing</i>	Farbenfabriken Wülfing, Dahl & Co., A.-G., Barmen
<i>qm</i>	Quadratmeter	<i>Z. anal. Ch.</i>	Zeitschrift für analytische Chemie

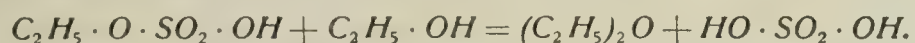
<i>Z. angew. Ch.</i>	Zeitschrift für angewandte Chemie	<i>Z. ges. Ww.</i>	Zeitschrift für die gesamte Wasserwirtschaft
<i>Z. anorg. Ch.</i>	Zeitschrift für anorganische Chemie	<i>Z. Gewk.</i>	Zeitschrift für Gewässerkunde
<i>Z. Bel.</i>	Zeitschrift für Beleuchtungs- wesen	<i>Z. Kälte.</i>	Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie
<i>Z. B. H.</i>	Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen	<i>Z. Kohlensäure.</i>	Zeitschrift für die gesamte Kohlensäureindustrie
<i>Z. B. H. Pr.</i>	Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preußen	<i>Z. Hyg.</i>	Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten
<i>Z. Biol.</i>	Zeitschrift für Biologie	<i>Zimmer</i>	Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Cie., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.
<i>Z. ch. App.</i>	Zeitschrift für chemische Apparatenkunde	<i>Z. Instr.</i>	Zeitschrift für Instrumenten- kunde
<i>Z. Ch. Ind. Koll.</i>	Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide	<i>Z. kompr. Gase.</i>	Zeitschrift für kompr. und verflüssigte Gase
<i>Z. Dampfkr.</i>	Zeitschrift für Dampfkessel- und Dampfmaschinen- betrieb	<i>Z. Med.-B.</i>	Zeitschrift für Medizinal- beamte
<i>Z. D. I.</i>	Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure	<i>Z. öff. Ch.</i>	Zeitschrift für öffentliche Chemie
<i>Z. Elektrochem.</i>	Zeitschrift für Elektrochemie	<i>Z. phys. Ch.</i>	Zeitschrift für physikalische Chemie
<i>Z. Elektrotechn.</i>	Zeitschrift für Elektrotechnik	<i>Z. physiol. Ch.</i>	Zeitschrift für physiologische Chemie
<i>Z. Farben.</i>	Zeitschrift für Farben- und Textilchemie	<i>Z. pr. Geol.</i>	Zeitschrift für praktische Geologie
<i>Z. Farbenind.</i>	Zeitschrift für Farben- Industrie	<i>Z. Sch. Spr.</i>	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoff- wesen
<i>Z. Färberei</i>	Zeitschrift für Färberei und Druckerei	<i>Zuck.-Ind.</i>	Zeitschrift der Zucker- industrie
<i>Z. f. Phot.</i>	Zeitschrift für wissen- schaftliche Photographie, Photophysik und Photo- chemie	<i>Z. Unters. N. G.</i>	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genuß- mittel
<i>Z. f. Sauerstoff u. Stick- stoff.</i>	Zeitschrift für Sauerstoff- und Stickstoffindustrie	<i>Zus. P.</i>	Zusatzpatent
<i>Z. f. Spirit.</i>	Zeitschrift für Spiritus- industrie	<i>Ztrlbl. allg. G.</i>	Zentralblatt für allgemeine Gesundheitspflege
<i>Z. f. Warenkunde</i>	Zeitschrift für allgemeine Warenkunde	<i>Ztrlbl. Bakt.</i>	Zentralblatt f. Bakteriologie, Parasitenkunde und In- fektionskrankheiten
<i>Z. ges. Brauw.</i>	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen		

A.

Äthyläther, Schwefeläther, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. Die erste Kenntnis dieses Äthers verdankt man VALERIUS CORTUS, der ihn 1540 aus Weingeist und Schwefelsäure herstellte. Später nannte man ihn Schwefeläther, und erst im Jahre 1800 wies V. ROSE nach, daß darin kein Schwefel vorhanden ist, während die Zusammensetzung 1807 von SAUSSURE und 1815 von GAY-LUSSAC festgestellt wurde. Der bei der Ätherbildung sich abspielende chemische Vorgang wurde erst im Jahre 1851 durch WILLIAMSON aufgeklärt. Er wies nach, daß zunächst aus Alkohol und Schwefelsäure Äthylschwefelsäure und Wasser entsteht:



Die Äthylschwefelsäure reagiert dann mit neuen Mengen Alkohol unter Bildung von Äthyläther und Rückbildung von Schwefelsäure:



Der Ätherprozeß ist aber in Wirklichkeit kein kontinuierlicher, da infolge von Nebenreaktionen ein Teil der Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduziert wird.

Die technische Herstellungsmethode hat BOULLAY angegeben: darnach wird ein Gemisch von 5 T. 90 % igem Alkohol mit 9 T. konzentrierter Schwefelsäure auf $130 - 140^\circ$ erhitzt, wobei Äther und Wasser überdestillieren. Unter fortwährendem Zufluß von Alkohol wird die Destillation fortgesetzt, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht unter 130° sinkt, weil hierbei größere Mengen von unverändertem Alkohol übergehen. Bedeutend schädlicher ist es aber, wenn 140° überschritten werden, da dann infolge von Äthylenbildung große Verluste an Alkohol entstehen.

Dieses Verfahren wurde früher in großen kupfernen oder eisernen, -innen verbleiten Blasen ausgeführt, die mit direktem Feuer erhitzt wurden. Der abdestillierende Äther wurde dann mittels geeigneter Kühlvorrichtung kondensiert und gereinigt. Bei der großen Flüchtigkeit und leichten Entzündlichkeit des Äthers war dies ein sehr gefährliches Arbeiten, zumal durch das direkte Feuer das Blei im Innern schnell zerstört wurde (homogene Verbleiung kannte man damals noch nicht) und der Boden der Blase selbst außerordentlich leicht durchbrannte.

Eine wesentliche Verbesserung dieser Vorrichtung brachte im Jahre 1873 OTTO SÜSSENGUTH (*Ch. Ztrbl.* 1873, 393) an, der eine Ätherblase konstruierte, die mit überhitztem Dampf geheizt wird. Diese Arbeitsweise bedeutete einen erheblichen technischen Fortschritt, denn sie ermöglichte die Verwendung größerer Chargen, genauere Regulierung der Temperatur und bedingte auch eine bessere Ausbeute (Abb. 1).

SÜSSENGUTH empfahl eine eiserne Blase mit doppeltem Boden, die im Innern verbleit war. Die Blase A wird durch den bei F in den Raum B einströmenden Dampf erhitzt. H ist ein mit Hahn versehenes Ablassrohr für das Kondenswasser, G das Abgangsrohr für den Dampf, welches mit einem Gegenventil zur Spannung geschlossen ist, oder mit einem Kondensationstopf in Verbindung steht. Durch das Rohr J fließt aus einem hoch ge-

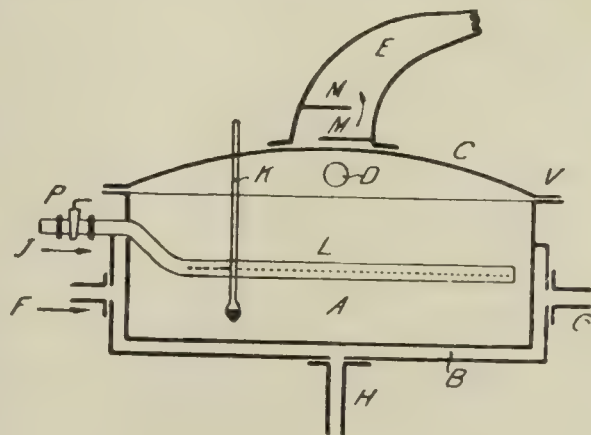


Abb. 1.

stellten Alkoholreservoir der Alkohol nach. Der Zufluß wird durch den Hahn *P* reguliert, und der Alkohol tritt so durch das Rohr *L*, das mit kleinen Löchern versehen ist, in die Blase. Der Deckel *C* der Blase wird auf ihr mit seinem Rande, welcher zur Dichtung mit Kitt bestrichen ist, mittels Schraubenklammern festgeschraubt. Des ferneren ist noch ein Mannloch *D* angebracht. *K* ist ein bis tief in die Flüssigkeit hineinragendes Thermometer. Es ist vorteilhaft, wenn der Helm *E* nicht sehr hoch ist, damit die Ätherdämpfe möglichst rasch entweichen können. Um ein Überspritzen zu vermeiden, bringt man am besten im Innern zwei sich zur Hälfte deckende Gegenbleche *M* an.

Zum Betrieb wird die Blase mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure im Verhältnis von 5 : 9 bis über das Zuleitungsrohr *L* hinauf gefüllt und dann erhitzt. Die Ätherbildung beginnt schon bei 98° und ist bei 120° vollständig im Gange. Man läßt nun bei dieser Temperatur aus dem Reservoir im gleichen Verhältnis Alkohol zufließen, bis die Schwefelsäure zur Ätherbildung untauglich geworden ist. Der entweichende Ätherdampf geht durch einen Schlangenkühler, verdichtet sich zu Rohäther, der in die Vorlagen oder Reservoirs fließt. Zur Herstellung von 100 T. Äther rechnet man einen Verbrauch von 0,5 T. Schwefelsäure. Der so gewonnene Rohäther, der Wasser, Alkohol und schweflige Säure enthält, wird mit Alkalien gewaschen

und in geeigneten Apparaten rektifiziert, in denen auch der Alkohol wiedergewonnen wird. SÜSSENGUTH gibt auch bereits Anleitung, um mit der Darstellung des Rohäthers zugleich eine Rektifikation und Reinigung zu verbinden. Zu diesem Zwecke leitet man den entwickelten Ätherdampf auf dem Wege zur Kondensation durch ein Gefäß mit doppelten Wänden (der Mantelraum ist mit Wasser von 35°

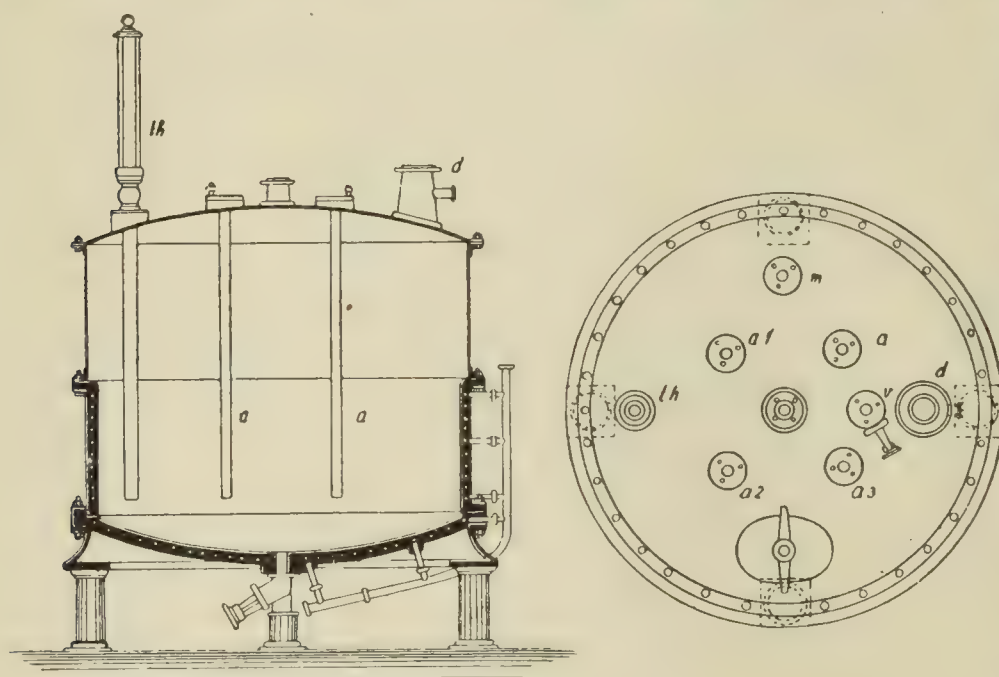


Abb. 2. Ätherblase nach A. HEMPEL (Leipzig).

a – *a*₃ Zuflußrohre für Alkohol; *d* Destillationsstutzen; *th* Stutzen für Thermometerschutzrohr; *v* Stutzen für Entlüftungshahn; *m* Stutzen für Manometer.

gefüllt), in dem zunächst Wasser und Alkohol kondensiert werden, während der Ätherdampf durch geheizte Zylinder geht, die mit Kalk und mit Holzkohle gefüllt sind und schweflige Säure und andere Verunreinigungen zurückhalten.

Diese von SÜSSENGUTH empfohlene Apparatur und Arbeitsweise war bis zu Beginn des 20. Jahrhunderts in fast allen Ätherfabriken anzutreffen. Der Fortschritt im Apparatebau hat auch Verbesserungen in den Äthereinrichtungen ermöglicht. An Stelle der von SÜSSENGUTH vorgeschlagenen einfachen, aber unrationell arbeitenden Ätherblase benutzt man jetzt äußerst haltbare Blasen, welche entweder ganz aus Hartbleiuguß oder aus homogen verbleitem Schmiedeeisen angefertigt werden. Um mit hochgespanntem Dampf arbeiten zu können, muß man bei größeren Ätherblasen aber von der Beheizung durch Dampfdoppelmantel wegen des hohen Preises und der Gefährlichkeit absehen und bringt dafür Innenbeheizung vermittels am Boden eingebauter Heizschlangen an. Dadurch ist man allerdings imstande, sehr große Ätherblasen zu verwenden, aber das Heizschlangenmaterial gibt nach einiger Zeit Anlaß zu Störungen, denn sowohl die besten homogen verbleiten

Kupferschlangen, als auch die massiven Hartbleischlangen werden durch das 130–140° heiße Reaktionsgemisch stark angegriffen und nach 9–10 Monaten zerfressen. Hierdurch wird natürlich die Säure durch einströmenden Dampf verdünnt, die Ausbeute sinkt und die Apparatur muß außer Betrieb gesetzt werden. Um diesen Übelstand zu vermeiden, hat A. HEMPEL Ätherblasen aus Hartbleiuguß konstruiert, welche homogen eingegossene Schlangen besitzen. Diese von der Bleiindustrie-A.-G. vorm. JUNG & LINDIG, Freiberg i. S., hergestellte Ätherblase ist aus nachstehender Zeichnung ersichtlich (Abb. 2).

Zur guten Verteilung des in die Bleiblase fließenden Alkohols bringt man auf der Ätherblase ein Alkoholverteilungsrohr an, das vier und mehr durch Hahn verschließbare Einhängerohre a, a_1, a_2, a_3 mit Alkohol speist. d ist der Destillationsstutzen, v der Stutzen für den Entlüftungshahn, m ist der Manometerstutzen und th der Stutzen für das Thermometerschutzrohr. Die Alkoholführungsrohre $a-a_3$ können aus Hartblei gemacht werden.

Der Vorteil dieser Art Blase beruht hauptsächlich darin, daß Reparaturen an den Heizschlangen und dadurch verursachte Betriebsstörungen vermieden werden und daß ferner die Temperatur der Ätherblase auf das gleichmäßigste reguliert werden kann. Der Anschaffungspreis dieser Hartbleiblase stellt sich natürlich höher als der der Ätherblasen mit eingesetzten Dampfschlangen.

Abb. 3 zeigt eine Ätherblase mit eingesetzten Heizschlangen, wie sie von J. L. C. ECKELT, Berlin gebaut wird. In dem schmiedeeisernen, homogen verbleiten Kessel A befinden sich zwei Heizschlangen, die auf säurefesten Steinen ruhen; der Deckel der Blase ist aus verbleitem Schmiedeeisen. Auf dem Deckel sind die Alkoholverteiler angebracht, von denen je nach der Größe der Blase 4–120 vor-

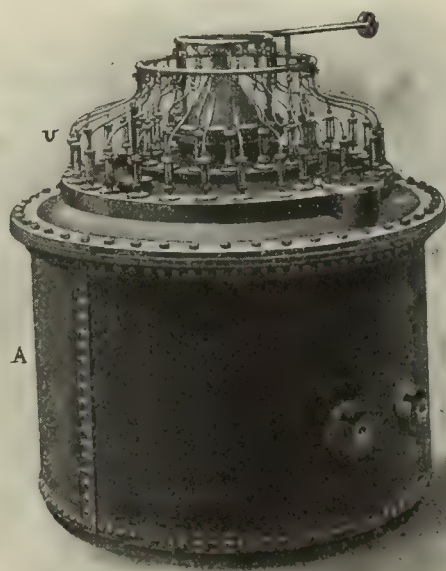


Abb. 3. Ätherblase nach J. L. C. ECKELT (Berlin).
v Alkoholverteilerrohren.

handen sind. Die Zuleitung des Alkohols erfolgt durch konzentrische Ringe. An diesen sind die Verteilerröhren v befestigt, die einen Hahn zum Regulieren des Alkoholzuflusses und ein Schauglas tragen und an ihrem unteren Ende ein Bleiröhrchen haben, das wenigstens 15 cm tief in die Äthylschwefelsäure eintaucht. Der gebildete Äther wird im Kühler B kondensiert (Abb. 4 und 5) und läuft dann in die mit Rührer versehene Reinigertrommel C , worin er mit Kalkmilch neutralisiert wird, die in M hergestellt und mittels der Pumpe P nach C gebracht wird. Der von schwefliger Säure befreite, alkoholhaltige Äther läuft nach dem Rektifikationsapparat D und wird hier durch fraktionierte Destillation vom Alkohol getrennt, u. zw. destilliert man nur ca. $\frac{1}{5}$ des Rohäthers ab, was leicht an dem Flüssigkeitsstandglas zu kontrollieren ist. Der Ätherdampf durchstreicht den mit Calciumchlorid gefüllten Trockner E , wird im Kühler F kondensiert und gelangt in das Vorratsgefäß G . Das in der Blase hinterbleibende Gemisch von wenig Äther und viel Alkohol läuft in den Wiedergewinnungsapparat H , u. zw. werden hier die Rückstände von D , die sich innerhalb einer Woche ansammeln, zu-

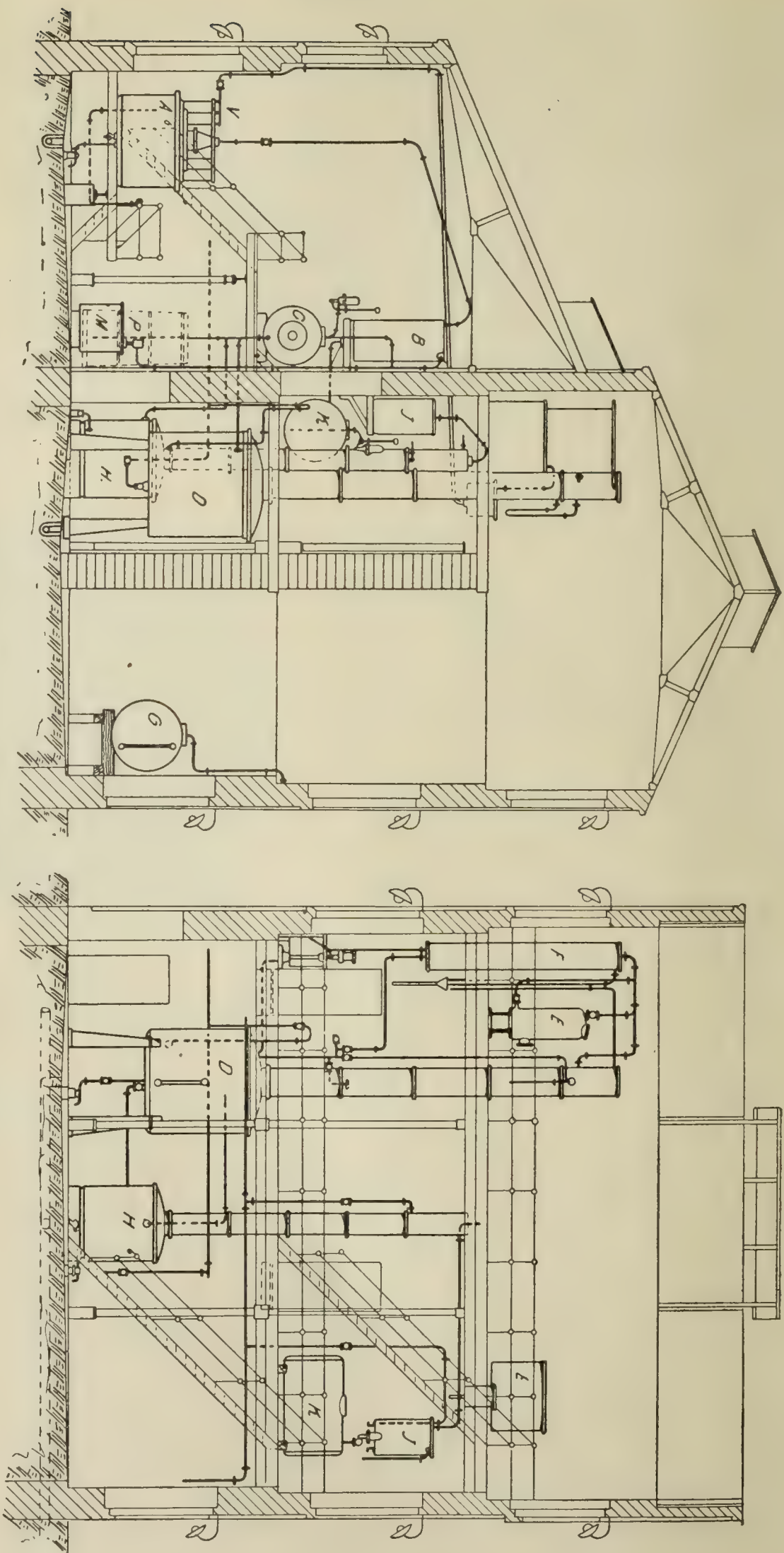


Abb. 4 und 5. Anlage einer Ätherfabrik von J. L. C. ECKELT (Berlin).
A Ätherblase; *B* Kühler; *C* Reiniger; *E* Trockner; *G* Vorratsgefäß; *D*, *H* Rektifikationsapparat; *F*, *J* Kühler; *K* Vorratsgefäß; *L* Alkoholreservoir; *M* Gefäß zum Ablöschen des Kalkes; *P* Pumpe; *V* Alkoholvertellerröhren.

sammen destilliert. *J* ist der Kühler und *K* das Vorratsgefäß für den regenerierten Alkohol. *L* ist das hochstehende Alkoholreservoir, das die Ätherblase *A* speist.

Der nach diesem Verfahren gewonnene Äther ist frei von empyreumatischen Zersetzungsprodukten und bedarf keiner weiteren Reinigung mit Holzkohle. Die Ausbeute beträgt 95 % d. Th.

Zahlreiche Konstrukteure haben auch versucht, die Herstellung des Äthers mit der Reinigung, Rektifikation und Regenerierung des Alkohols zu verbinden und so

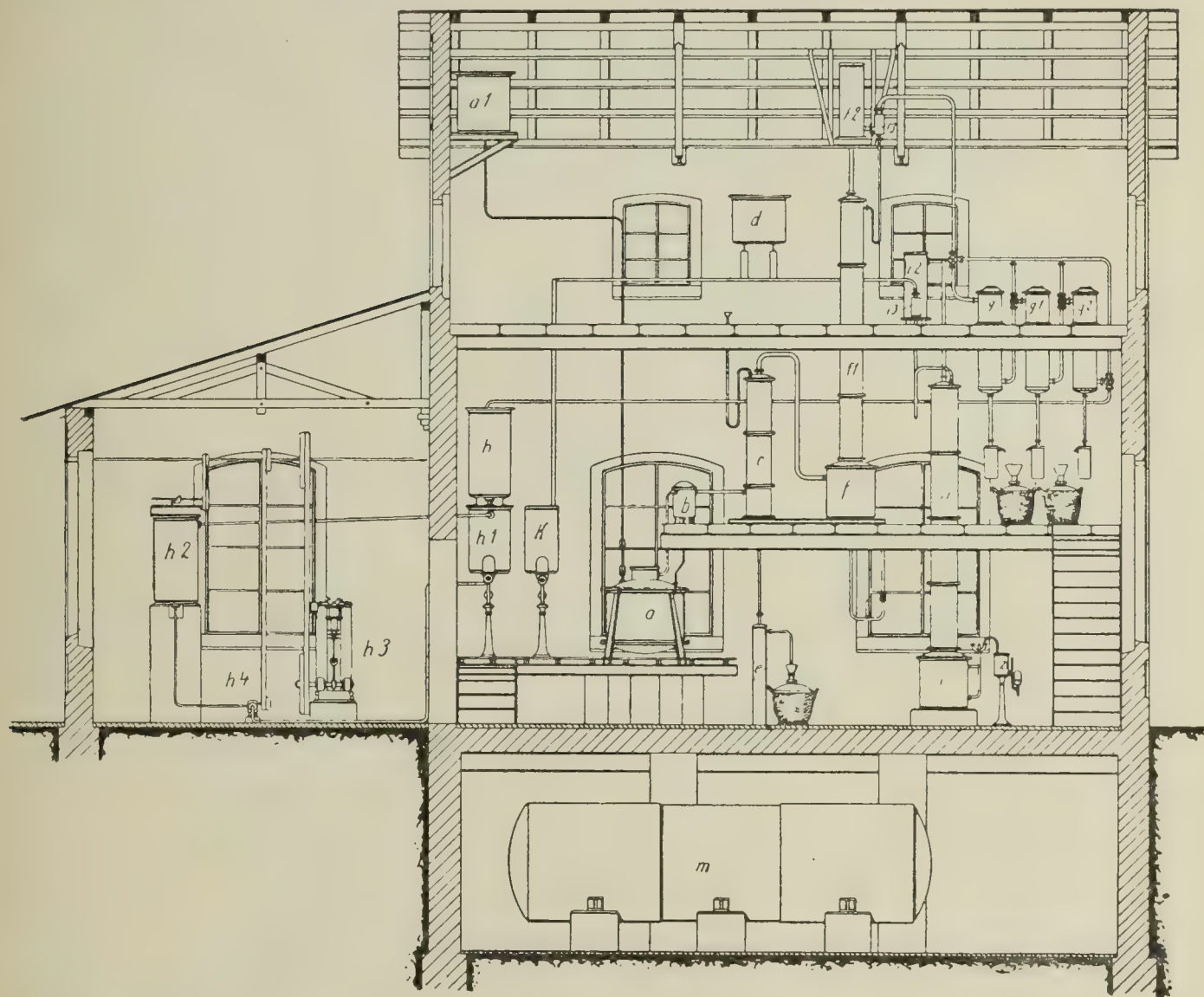


Abb. 6. Anlage einer Ätherfabrik von F. H. MAYER (Hannover-Hainholz).

a Bleiblaste; *a*₁ Spiritushochreservoir; *b* Scheidekörper; *c* Waschkolonne; *d* Reservoir zur Speisung der Waschkolonne; *e* Wasserverschluß der Waschkolonne; *f*, *f*₁ Blase der Ätherrektifizierkolonne; *f*₂ Kondensator; *f*₃ Scheidekörper; *g*, *g*₁, *g*₂ Reinigungszylinder; *h* Vorkühler; *h*₁ Nachkühler; *h*₂ Reservoir für gekühlte Salzlösung; *h*₃ Eismaschine; *h*₄ Zirkulationspumpe; *i*, *i*₁ Blase des Spiritusrektifikationsapparates; *i*₂ Kondensator; *i*₃ Scheidekörper; *k* Kühler; 2 Probekühler; *m* Spiritusreservoir.

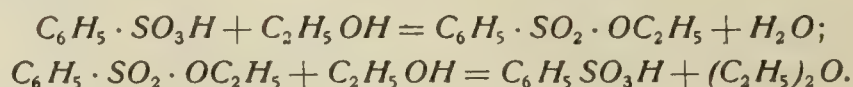
den Betrieb kontinuierlich zu gestalten. Eine derartige Anlage ist aus Abb. 6 ersichtlich. Aus dem Spiritusreservoir *a*₁ fließt der Alkohol in die Ätherblase *a*, die ein Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure enthält. Der gebildete Äther wird im Scheidekörper *b* von mitgerissenen Säureteilen befreit, in *c* mittels Soda gewaschen und tritt dann in die Ätherrektifikationskolonne *f* ein, worin Alkohol und Wasser kondensiert werden und in den Spiritusrektifikationsapparat *i* fließen. Die Ätherdämpfe durchstreichen *f*₁, *f*₂, *f*₃, die Reinigungszylinder *g*, *g*₁, *g*₂ und werden im Kühler *h* und *h*₁ kondensiert. Zur Kühlung von *h* dient abgekühlte Salzlösung, die in der Eismaschine *h*₃ hergestellt, durch die Pumpe *h*₄ nach dem Reservoir *h*₂ und von da aus nach *h*₁ befördert wird. Der Alkohol wird, wie bereits erwähnt, in

$i-i_3$ rektifiziert, vom Wasser getrennt, fließt nach dem Reservoir m und wird von da aus wieder nach a_1 gedrückt.

Es ist bei der Ätherfabrikation natürlich in erster Linie auf die große Feuer- und Explosionsgefahr Rücksicht zu nehmen, vor allem im Hochsommer und bei Mangel an Kühlwasser. Es muß alles luftdicht schließen, und es darf kein Ätherdampf ins Freie gelangen. Zu diesem Zwecke leitet man die abgehenden Gase durch Öl oder Schwefelsäure, am zweckmäßigsten streichen sie jedoch durch einen Waschturm, der mit dem zur Ätherfabrikation dienenden Alkohol berieselt wird.

Reinigung: Der Rohäther enthält Alkohol, Wasser, schweflige Säure und das sog. „Weinöl“. Zur Reinigung wird er mit Sodalösung oder mit Kalkmilch gewaschen, wobei die schweflige Säure entfernt wird, und hierauf in Kolonnenapparaten destilliert. Zur Entfernung des Weinöls und anderer riechender Beimengungen leitet man die Ätherdämpfe durch Reinigungszylinder, die mit Holzkohle gefüllt sind, jedoch soll dies bei richtig geleiteter Fabrikation überflüssig sein. Der so gewonnene Äther genügt für die meisten technischen Zwecke. Jedoch enthält er immer noch sehr geringe Mengen von Alkohol, welche eventuell durch wiederholtes Schütteln mit Wasser entfernt werden können. Es ist auch im *D. R. P.* 88051 von P. FRITZSCHE in Essen vorgeschlagen worden, Alkohol aus dem rohen Äther derart zu entfernen, daß man die Ätherdämpfe durch Schwefelsäure oder Äthylschwefelsäure leitet, jedoch hat dieses Verfahren keine technische Anwendung gefunden. Man arbeitet vielmehr so, daß man den Äther wiederholt mit geschmolzenem Chlorcalcium trocknet und fraktioniert. Durch die wiederholte Rektifikation des gewöhnlichen Äthers erhält man auch ein Produkt, das für medizinische Zwecke brauchbar ist, so daß die früher geübte Reinigung durch Hinzugabe von geringen Mengen feingeschnittenen metallischen Natriums in die Destillationsblase wegfallen kann.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, an Stelle von Schwefelsäure andere Substanzen zu benutzen; so verwendet z. B. F. KRAFT und A. ROOS (*D. R. P.* 69115) an Stelle der Schwefelsäure Benzolsulfosäure, wobei der Vorgang nach folgenden Gleichungen stattfindet:



Da die Benzolsulfosäure zu keinerlei Nebenreaktionen Veranlassung gibt, so erschien dieses Verfahren aussichtsvoll. Es wurde jedoch niemals im Großbetriebe angewandt. Des ferneren ist noch vorgeschlagen worden, die Ätherherstellung derart zu leiten, daß der Alkohol in Form von überhitztem Dampf in Reaktion gebracht wird, aber auch dieses Verfahren hat sich nicht eingebürgert.

Schließlich sei noch das Verfahren kurz erwähnt, nach dem Äther aus Äthylen hergestellt wird. P. FRITZSCHE (*Ch. Ind.* 35, 637 [1912]) beschreibt ausführlich eine Versuchsanlage, wonach Äthylen aus Ölgas durch Behandeln mit Schwefelsäure in Äthylschwefelsäure verwandelt und diese nach Zusatz von Wasser durch Erhitzen in Äther unter gleichzeitiger Regenerierung von Schwefelsäure umgewandelt wird. Trotz der anscheinend günstigen Rentabilitätsberechnungen ist jedoch das Verfahren niemals dauernd im Großbetrieb ausgeführt worden.

Eigenschaften. Der Äther ist eine klare, farblose, leicht bewegliche, eigentümlich riechende und schmeckende neutrale Flüssigkeit, Kp_{762} 34,6°, die sich in jedem Verhältnis mit Alkohol und fetten Ölen mischt. Er erstarrt bei -129° krystallinisch und schmilzt dann bei $-112,6^\circ$. Er ist löslich in 12 T. Wasser; D_{15} 0,720.

An dem spez. Gew. ist die Reinheit des Äthers zu erkennen; es steigt mit Zunahme der im Äther befindlichen Fremdkörper (Wasser und Alkohol); im Handel sind Äther von $D\ 0,720$; $D\ 0,722$; $D\ 0,725-0,728$; $D\ 0,730-0,735$.

Mit Luft gemischt, bilden seine Dämpfe ein explosives Gemenge; er verbrennt mit leuchtender Flamme. Seine Dämpfe bewirken beim Einatmen Bewußtlosigkeit.

Verwendung. Die Hauptmengen von Äther dürften heute zur Erzeugung von rauchlosem Pulver benutzt werden. Ein Gemisch von Alkohol und Äther dient hierbei bekanntlich zum Gelatinieren der Nitrocellulose (s. Explosivstoffe). Große Mengen verbraucht ferner die Kunstseideindustrie, die nach dem Nitrocelluloseverfahren (CHARDONNET-Verfahren) arbeitet. Auf 1000 kg Kunstseide werden ca. 7500–8300 kg Lösungsmittel gebraucht, das aus 2 Vol. Äthylalkohol und 3 Vol. Äther besteht. Dieses Lösungsmittel kann aber nur zum Teil wiedergewonnen werden. Des fernerer wird Äther zur Herstellung von Kollodium, als Lösungs- und Extraktionsmittel benutzt. In der Medizin dient er hauptsächlich zur Narkose.

Prüfung. Das spez. Gew. des Äthers schwankt je nach der Reinheit zwischen 0,720 und 0,735, u. zw. hat der gewöhnliche Handelsäther, da er noch geringe Mengen Wasser oder Alkohol enthält, das höchste spez. Gew., während der reinste Äther ein spez. Gew. von 0,720 zeigen soll. Von Verunreinigungen kommen Säuren in Betracht, wie z. B. Schwefelsäure, ferner Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Fuselöl, fremde Riechstoffe, Alkohol und Wasser. Über die Erkennung s. *Lunge-Berl* III, 932. Alkohol wird am besten durch Ausschütteln des Äthers mit Wasser und Erwärmen der wässrigen Lösung mit Natronlauge und Jod (Jodoformbildung) nachgewiesen. Wasser wird zweckmäßig mittels metallischen Natriums nachgewiesen. Ein Stückchen Natrium mit frischer Schnittfläche bleibt bei wasserfreiem Äther während sechs Stunden völlig blank, während sich bei Gegenwart von Wasser das Metall mit einem gelblichweißen Überzug von Natriumhydroxyd bedeckt.

Der Preis des Äthers hängt natürlich von dem Preis des zu seiner Herstellung dienenden Äthylalkohols ab, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Jahr	Preis des Alkohols per 100 l in Mark	Preis des Äthers per 100 kg in Mark	Jahr	Preis des Alkohols per 100 l in Mark	Preis des Äthers per 100 kg in Mark
1900	51,70	78,—	1907	52,40	89,—
1901	47,50	72,—	1908	65,—	76,—
1902	40,40	68,—	1909	55,70	82,—
1903	50,40	74,—	1910	48,—	92,—
1904	62,80	86,—	1911	51,70	108,—
1905	66,40	75,—	1912	69,50	119,—
1906	55,40	76,—	1913	62,50	114,—

A. Hempel und F. Ullmann.

Äthylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_2H_5$, ist ein flüssiger Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe und wurde zuerst von TOLLENS und FITTIG aus Brombenzol und Äthylbromid mittels Natriums synthetisch dargestellt (A. 131, 310 [1864]).

Es ist im Steinkohlenteer vorhanden und findet sich, seinem Siedepunkt entsprechend, im technischen Xylol. In diesem wurde es zuerst von NÖLTING und PALMAR (B. 24, 1955 [1891]) nachgewiesen und später von MOSCHNER (B. 34, 1261 [1901]) aus den Mutterlaugen der Paraxylolsulfosäure hergestellt.

Auch im Tieröl (Knochenteer) ist es als untergeordneter Bestandteil, wie Toluol und Naphthalin, vorhanden und wurde darin von WEIDEL und CIAMICIAN (B. 13, 65 [1880]) aufgefunden.

Interessant ist die Bildung von Äthylbenzol bei der trockenen Destillation des Paracumarons, bzw. des bei der Wäsche des Schwerbenzols abfallenden, technischen,

auch Parainden enthaltenden Cumaronharzes des Handels, wo es als Zersetzungsprodukt des Cumarons, nicht aber des Indens, neben zurückgebildetem Cumaron, Phenol und Äthylphenol auftritt (KRAEMER und SPILKER, *B.* 33, 2257 [1900]).

Man stellt Äthylbenzol nur in kleinstem Maßstabe aus Teer her und gewinnt es meist synthetisch, indem man Äthylchlorid in siedendes Benzol einleitet und von Zeit zu Zeit Aluminiumchlorid einträgt (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1680 [1882]), oder indem man ein Gemisch von 1 T. Äthylbromid und $1\frac{1}{2}$ T. Benzol nach und nach mit 15% Aluminiumchlorid versetzt und mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur und dann auf dem Wasserbad einwirken läßt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet (SEMPOTOWSKY, *B.* 22, 2662 [1889]). Man kann auch mit Benzol, Äthylbromid, Aluminium und gasförmiger Salzsäure arbeiten (RADZIEWANOWSKI, *B.* 28, 1135 [1895]).

Äthylbenzol siedet bei 137° (corr.) und besitzt einen *Erstarrungsp.* von -93° . D_{15}^{20} 0,872. Charakteristisch für diesen Körper ist sein schön krystallisierendes, bei 136° schmelzendes Pentabromid (NÖLTING und PALMAR, *B.* 24, 1955 [1891]). Von Chromsäuregemisch oder verdünnter Salpetersäure wird Äthylbenzol zu Benzoesäure oxydiert; bei der Oxydation mit Essigsäure und Chromsäure bildet sich neben Benzoesäure etwas Acetophenon.

Eine technische Anwendung hat Äthylbenzol bislang nicht gefunden. *Weger.*

Äthylblau BF, BD, RD (*M. L. B.*) sind basische Azinfarbstoffe, die vermöge ihrer großen Ausgiebigkeit an Stelle der wasserunlöslichen Induline im Dampffarbendruck zur Herstellung dunkelblauer Böden von guter Wasch- und Lichtechtheit verwendet werden. Zu diesem Zwecke löst man die Farbbasen in Essigsäure unter Zusatz von etwas Acetin. *Ristenpart.*

Äthylbromid, C_2H_5Br , ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch und brennendem Geschmack. *Schmelzsp.* -116° ; $-125,5^{\circ}$; Kp_{760} $38,38^{\circ}$; D^{15} 1,4735. Äthylbromid darf beim Verdunsten keinen unangenehmen knoblauchähnlichen Geruch hinterlassen und sich mit konz. Schwefelsäure nicht gelb färben. Frisch dargestellt, oder vor Zutritt von Licht und Luft geschützt und kühl aufbewahrt, reagiert es neutral.

Zu 1 kg Alkohol läßt man 1 kg konz. Schwefelsäure vorsichtig zufließen, versetzt das Gemisch mit 750 g Eis und 1 kg Kaliumbromid und erhitzt es auf 110° – 125° , wobei Äthylbromid überdestilliert. Es wird mit Sodalösung gewaschen und getrocknet. Zur Trennung von Äther schüttelt man es mehrmals mit geringen Mengen konz. Schwefelsäure (*Riedel, D. R. P.* 52982).

Die Darstellung von Äthylbromid durch Einwirkung von Brom und rotem Phosphor auf Alkohol wird gleichfalls noch ausgeführt, obgleich sie gewisse Übelstände hat. Das für medizinische Zwecke bestimmte Präparat darf jedoch nur nach dem ersteren Verfahren gewonnen werden, damit es sicher frei von organischen Schwefel- und Arsenverbindungen ist.

Über die Verwendungs. Alkylieren, Bd. I, 261. In der Medizin dient Äthylbromid als Inhalationsanaestheticum bei kleineren Operationen, bei denen Komplikationen und größere Blutungen nicht zu erwarten sind. Zum gleichen Zwecke benutzt man eine Mischung mit Äthyl- oder Methylchlorid („Narcoform“, „Somnoform“).

G. Cohn.

Äthylchlorid, C_2H_5Cl , ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. *Schmelzsp.* -141° ; Kp $12,2^{\circ}$; D^8 $=0,918$. Sein Dampf brennt mit grüner Flamme. Von Wasser und konz. Schwefelsäure wird es wenig, von Schwefelsäureanhydrid aber reichlich gelöst. Wässrige Alkalien spalten es selbst bei 100° und unter Druck nur sehr langsam in Alkohol und Salzsäure.

Zur technischen Darstellung werden molekulare Mengen von Alkohol und konz. Salzsäure in einem verbleiten Autoklaven von 250 l Inhalt vorsichtig auf 110 – 120° angeheizt. Ist die Hauptreaktion vorüber, so erhält man die Temperatur noch 2–4 Stunden auf 120 – 125° , läßt dann auf 60 – 70° abkühlen und abdestillieren. Das dampfförmige Äthylchlorid passiert zunächst ein nicht zu breites Gefäß, in dem es zur Entfernung von Säure und Alkohol mit Wasser gewaschen wird, dann eine mit Steinen gefüllte kleinere Kolonne, in der höher siedende Beimengungen verdichtet werden, und gelangt schließlich durch einen Kühler in einen Fraktionierkessel, der als Vorlage dient. Dieser wird durch ein Wasserbad erwärmt. Die Dämpfe werden in einem niedrigen bleiernen Kasten mit konz. Schwefelsäure gewaschen und wieder verdichtet. Das fertige Produkt wird in gekühlten Vorratsflaschen aufgefangen. Die Kühler werden zweckmäßig nicht mit Eis beschickt, sondern mit der Kühlflüssigkeit einer Eismaschine gespeist.

Die Anwendung eines Autoklaven läßt sich vermeiden, wenn man unter Zusatz von Chlorcalcium oder Chlorzink arbeitet. Man gibt 75 kg Alkohol, 200 kg Salzsäure (22° Bé.) und 64 kg trockenes Chlorcalcium auf den Rest einer früheren Operation – 200 l von 25° Bé. – in einen Destillierapparat, schließt ihn und destilliert langsam ab. Der Prozeß erfordert 8–9 Stunden. Die Ausbeute beträgt 70–72 kg. Von dem Kesselinhalt drückt man so viel Lauge weg, daß 200 l zurückbleiben. Diese haben gewöhnlich 27–28° Bé. und werden durch Zusatz von Wasser auf 25° Bé. eingestellt. Dann kann eine neue Charge angesetzt werden. Die ausgedrückte saure Chlorcalciumlauge wird mit Kalk neutralisiert und nach dem Filtrieren zur Trockne gedampft. Das erhaltene Chlorcalcium wird grob gemahlen und wieder dem Fabrikationsbetriebe zugeführt.

Äthylchlorid dient zum Alkylieren, besonders von Aminen und Phenolen. Geringe Mengen werden in der Medizin als Lokalanaestheticum gebraucht, z. T. im Gemisch mit Methylchlorid („Anästhin“, „Anästol“), Äthylbromid („Somnoform“, „Äthyloform“) oder diesen beiden Verbindungen zusammen („Coryloform“). Die Lance-Parfums *Monnet* bestehen aus Lösungen von Riechstoffen in Äthylchlorid.

Literatur: A. WOLFRUM, Chemisches Practicum. Leipzig 1903, Wilhelm Engelmann.

Knecht & G. Cohn.

Äthylen, $CH_2:CH_2$, ist ein süßlich riechendes Gas, das sich bei $-1,1^0$ und $42\frac{1}{2}$ *Atm.* verflüssigt. *Schmelzpt.* -169^0 ; *Kp*₇₅₇ $-102,7^0$; *D* (flüssig) 0,6095. Kritische Temperatur 13^0 , kritischer Druck über 60 *Atm.* Äthylen brennt mit leuchtender Flamme, bildet mit Luft (3 Vol. Sauerstoff) ein explosives Gasgemisch und ist in Wasser wenig löslich. Alkohol und Äther nehmen 2 Vol. auf. Von Schwefelsäure wird das Gas bei $160-170^0$ glatt absorbiert. Es addiert Halogene, Halogenwasserstoffsäuren etc. Es wird im Kleinen am besten aus Alkohol und konz. Schwefelsäure gewonnen (s. Äthylenbromid), im Großen nach dem Verfahren von IPATIEW (s. Äthan, Bd. I, 635).

Es enthält dann eine geringe Menge einer Verunreinigung, welche zurückbleibt, wenn man es verflüssigt und dann bei -80^0 verdampft. Diese Beimengung fehlt dem Gas, wenn man zur Zersetzung des Alkohols Borsäureanhydrid anwendet (P. VILLARD, *A. ch.* [7] 10, 389 [1897]). Fast quantitative Ausbeute erzielt man, wenn man den Alkohol in auf $200-220^0$ erhitzte Phosphorsäure tropfen läßt (G. S. NEWTH, *Proc. Chem. Soc.* 17, 147 [1901]; *Soc.* 79, 915 [1901]) oder seine Dämpfe über erhitztes Aluminiumoxyd leitet (W. IPATIEW, *J. pr. Ch.* [2] 67, 421 [1903], cf. J. WALTER, Genf, *D. R. P.* 168291; *F. P.* 360785; *E. P.* 21941 [1905]).

Leuchtgas enthält 4–5% Äthylen, Kokereigas wesentlich mehr, amerikanisches Ölgas 15–16%, an manchen Orten sogar 19,5–22,5%. Nachdem man diese Gase einem sachgemäßen Waschprozeß unterworfen hat, kann man ihnen das Äthylen durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure entziehen und es so in Äthylschwefelsäure überführen (P. FRITSCHKE, Essen a. R., *D. R. P.* 89598; *Ch. Ind.* 35, 637 [1912]). Ein weiteres Ausgangsmaterial ist schließlich Acetylen, welches sich mit Wasserstoff sehr glatt vereinigt, wenn man das Gasgemisch mit einer Kombination edler und unedler Metalle, welche katalytisch wirken, behandelt (W. KARO, Berlin, *D. R. P.* 253160). Zu den ersteren gehören u. a. Platin, Osmium, Palladium, zu den letzteren Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink etc. Am besten verwendet man Nickel (10 T.) und Palladium (1 T.), die man in feinsten Verteilung auf porösen Materialien (Kohle, Ton, Porzellan, Asbest) niederschlägt. Nimmt man die Reaktion bei $90-100^0$ vor, so enthält das entweichende Gas ca. 90% Äthylen. Das unedle, im Überschuß vorhandene Metall dient zum Schutze des edlen, weil es Verunreinigungen, welche die katalytische Wirkung beeinträchtigen und schließlich aufheben, leichter aufnimmt und die Reaktionsenergie der Edelmetalle mäßigt.

Äthylen kann zur Darstellung von Äthylenchlorid und -bromid dienen. Die aus ihm gewonnene Äthylschwefelsäure kann mit guten Ausbeuten in Alkohol und Äther übergeführt werden (s. P. FRITZSCHE l. c.). Leitet man es mit Luft und Wasserdampf zusammen durch erhitzte Röhren, so geht es glatt in Formaldehyd über (J. WALTER, Genf, *D. R. P.* 168291).

G. Cohn.

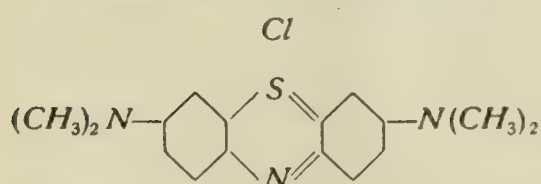
Äthylenalkohol, Glykol, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, ist eine farblose, etwas schwer bewegliche Flüssigkeit von süßem Geschmack. *Schmelzpt.* $-17,4^0$; *Kp*_{764,5} $197-197,5^0$; *Kp*₉₀ $138-140^0$; *D*⁰ 1,125. Es mischt sich mit Wasser und Alkohol, 1,1 T. löst sich in 100 T. Äther. Durch Behandlung mit Chlorschwefel (L. CARIUS, *A.* 124, 257, [1862]) oder Siliciumtetrachlorid (F. JAURKE, *B.* 38, 1668 [1905]) geht es in Äthylenchlorhydrin über.

Es wird aus Äthylenbromid gewonnen. Die übliche Verseifung des letzteren durch Kochen mit Pottasche und Wasser ist unzuweckmäßig. Besser ist es, zunächst Äthylendiacetat herzustellen und dieses in geeigneter Weise zu spalten (cf. ED. SEELIG, Dresden, *D. R. P.* 41507; L. HENRY, *Bl. Belgique* 30, 732 [1906]; *Ch. Ztg.* 31, 19 [1907]). Gleichmolekulare Mengen Äthylenbromid

(570 g) und wasserfreies Kaliumacetat (300 g) werden unter Zusatz von etwas Eisessig (15 g) bis zur Vollendung der Reaktion am Rückflußkühler gekocht (10 Stunden). Dann destilliert man alle Flüssigkeit sorgfältig im Vakuum ab und erhitzt sie nochmals mit der gleichen Menge Kaliumacetat und Eisessig. Das dann erhaltene Destillat wird fraktioniert. Man erhält in fast quantitativer Ausbeute Äthylen-diacetat. Zum Zweck der Verseifung kocht man den Ester (z. B. 1460 g) mit Methylalkohol (4 Mol. = 280 g), der 1–2% Salzsäuregas enthält, 1 Stunde lang und destilliert das Reaktionsgemisch direkt. Neben Essigsäuremethylester gewinnt man Glykol in einer Ausbeute von etwa 90% der Theorie. Weniger empfehlenswert ist die Verseifung des Diacetylglykols mit Hilfe von halbgelöschtem Kalk (L. HENRY, *Bl. Belgique* [3] 36, 9 [1899] ff.).

Glykol dient zur Herstellung wissenschaftlicher Präparate und therapeutisch wertvoller Substanzen. G. Cohn.

Äthylenblau (*Griesheim*) ist der Hauptvertreter der basischen Thiazinfarbstoffe

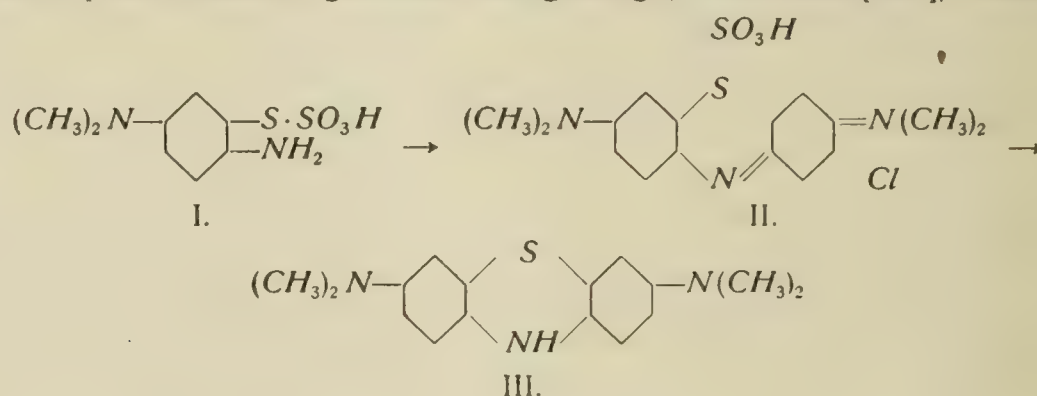


und ist sowohl als Chlorid wie auch als Chlorzinkdoppelsalz mit einer halben Molekel Chlorzink und einer halben Molekel Wasser zusammen krystallisierend im Handel.

Der Farbstoff wurde zuerst von CARO 1876 aus Nitrosodimethylanilin durch Reduktion zu p-Amino-dimethylanilin und Oxydation dieser Base mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff hergestellt (*D. R. P.* 1886 und 24125, *Friedländer* 1, 247 und 249).

Heute wird die Fabrikation in folgenden drei Stufen vollzogen:

1. p-Aminodimethylanilin wird in Gegenwart von Natriumthiosulfat zur Thiosulfosäure (I) oxydiert. 2. Die Thiosulfosäure wird mit Dimethylanilin und Bichromat zu dem unlöslichen Indamin (II) oxydiert. 3. Das Indamin schließt sich beim Kochen mit Chlorzink unter Schwefelsäureabspaltung zum Leukomethylenblau zusammen (III), das zum Farbstoff oxydiert wird. In der Praxis werden die einzelnen Zwischenprodukte weder abgeschieden noch gereinigt (*D. R. P.* 45839 [1887], *Friedländer* 2, 144).



Das dunkelblaue oder bronzierende rotbraune Pulver löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. Wegen der guten Chlor-, Wasch- und Lichtechtheit gehört es zu den am meisten verwendeten basischen Farbstoffen. Durch Oxydationsätzen wird der Farbstoff zerstört, gegen Reduktionsätzen dagegen ist er beständig. Außer in direkter Färbung dient er auch viel zum Schönen stumpfer Färbungen wie Alizarinblau, Indigo, Blauholz. Die zinkfreien Marken dienen als Methylenblau-D-Marken im Kattundruck. Ristenpart.

Äthylenbromid, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, ist eine farblose, stark lichtbrechende, neutral reagierende Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch und brennendem Geschmack, ziemlich leicht flüchtig, unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. *Schmelzpt.* 10,012°; *Kp* 131,6°; *D*₄²⁰ 2,1804. Es entsteht durch Vereinigung von Äthylen mit Brom.

Eine Lösung von 60 ccm Alkohol in 300 g konz. Schwefelsäure wird nach Zusatz von 200 g grobem Sand auf 160–170° erhitzt. Man läßt eine Mischung von 200 ccm Alkohol und 300 g Schwefelsäure nachtropfen, wäscht das in regelmäßigem Strom entweichende Gas mit Wasser und Natronlauge und leitet es in 64 ccm Brom, das auf zwei Absorptionszylinder verteilt und mit einer dünnen Schicht Wasser bedeckt ist. Sonnenlicht beschleunigt die Reaktion. Das Äthylenbromid wird nacheinander mit Wasser, Natronlauge und wiederum mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Ausbeute 200 g. (Darstellung aus Äthylbromid und Brom s. A. MONEVRAT, *Bl.* [3] 19, 497 [1898]).

Äthylenbromid (Aethylenum bromatum) wird gegen Epilepsie empfohlen und dient ferner zur Herstellung von Glykol und seinen Derivaten sowie einiger pharmazeutischer Produkte. *G. Cohn.*

Äthylenchlorid, 1,2-Dichloräthan, $Cl_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, ist eine farblose chloroformähnlich riechende, brennend süßlich schmeckende Flüssigkeit. *Schmelztp.* -36° ; *Kp*₇₆₀ $83,7^\circ$; *D*₄ 1,28238. Es brennt mit grün gesäumter Flamme, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, mischbar mit Fetten und ätherischen Ölen. Es muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Ein Zusatz von 1–2 % Alkohol erhöht seine Haltbarkeit.

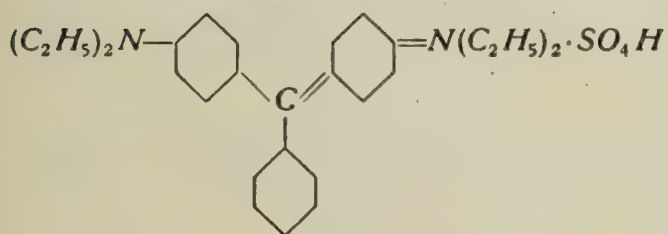
Zur Herstellung leitet man gleiche Volumteile Äthylen und Chlor, beide gut getrocknet, in einen kühl gehaltenen Kondensationsraum. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit 10 % iger Sodalösung und Wasser gewaschen und darauf so oft mit $\frac{1}{5}$ Vol. konz. Schwefelsäure geschüttelt, als sich diese noch dunkel färbt. Dann wird das Präparat wiederum mit Wasser und Sodalösung geschüttelt, mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und schließlich fraktioniert.

Die Verbindung ist ein Inhalationsanaestheticum, das nur selten noch gebraucht wird. Sie dient ferner, äußerlich angewandt, zur Bekämpfung rheumatischer Schmerzen und Neuralgien, innerlich als Chloroformersatz.

Mit Hilfe von Äthylenchlorid werden zahlreiche organische Präparate gewonnen, wie z. B. Äthylendiamin, Monosalicylsäureglykolester (*Boehringer, D. R. P.* 218466), Zimtsäureglykolester. (*Bayer, D. R. P.* 235357). *G. Cohn.*

Äthylenimin s. Piperazin.

Äthylgrün (*Agfa*) ist das Sulfat des Tetraäthyldiaminotriphenylcarbinols.



Es wird dargestellt durch Kondensation von Benzaldehyd mit Diäthylanilin und Oxydation des gebildeten Tetraäthyldiaminotriphenylmethans, der Leukobase, mit Bleisuperoxyd zum Farbstoff (*B.* 13, 2229 [1880] und 14, 2521 [1881]). Die goldglänzenden

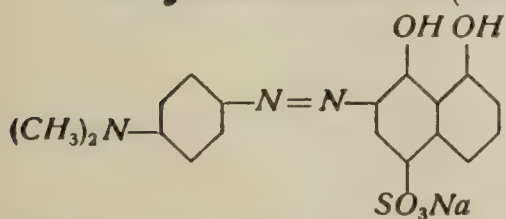
Krystalle lösen sich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe, etwas gelblicher als Malachitgrün, das entsprechende Tetramethylderivat, auch etwas farbschwächer. Die Färbungen auf tannierter Baumwolle und auf Wolle sind wenig lichtecht, aber ziemlich waschecht und ihrer Lebhaftigkeit wegen geschätzt. Sie widerstehen der Zinnsalzsätze.

Ristenpart.

Äthyliden-Milchsäure s. Milchsäure.

Äthylmorphinjodid (*Merck*), das dem Dionin (s. d.) entsprechende Hydrojodid, wurde an Stelle des Dionins 1909 für die Augenheilkunde empfohlen. Hat sich nicht eingeführt. *Zernik.*

Äthylsäureblau RR (*BASF*) ist ein saurer Azofarbstoff, dessen Diazokomponente

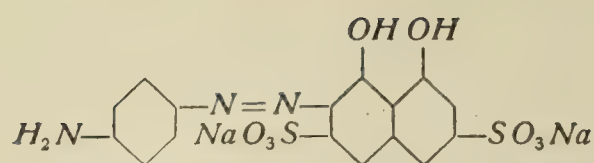


das p-Amino-dimethylanilin und dessen Azokomponente die 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure bildet. Es wird dargestellt nach den *D. R. P.* 70885 [1892] (*Friedländer* 3, 598) und 77169, 1891 (*Friedländer* 3, 1007). Der Farbstoff färbt Wolle und Seide in

saurem Bade marineblau und läßt Baumwolleffekte weiß.

Ristenpart.

Äthylsäureviolett S4B (*BASF*) ist ein saurer Azofarbstoff. Diazokomponente: p-Phenylendiamin; Azokomponente: Chromotropsäure. Er entsteht entsprechend dem vorigen aus Chromotrop 2B durch alkalische Reduktion oder aus Chromotrop 6B durch Abspaltung der Acetylgruppe und hat die Formel:



Das bordeauxrote Pulver färbt auf Wolle und Seide ein sattes Violett, das nicht ganz so lichtecht wie das vorstehende Blau ist, in seinen übrigen Echtheitseigenschaften aber damit übereinstimmt.

Ristenpart.

Äthylsulfhydrat, Äthylmercaptan, $C_2H_5 \cdot SH$, ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und Geschmack, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther, mit blauer Flamme brennbar. Kp 36,2°; D^{20} 0,83907. Mercaptan krystallisiert bei schnellem Verdunsten (Bildung eines Hydrates?). Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Es bildet leicht Metallverbindungen z. B. mit Quecksilberoxyd $Hg(C_2H_5S)_2$. Brom liefert Äthylbromid, konz. Salpetersäure oxydiert zu Äthansulfosäure.

(P. KLASON, *B.* 20, 3411 [1887]; F. KRÜGER, *Z. ch. App.* 1, 553, 601 [1906]; s. Alkylieren, Bd. I, 262). Zur Darstellung im Kleinen sättigt man die Lösung von 1,8 kg Kalihydrat in der doppelten Menge Wasser mit Schwefelwasserstoff und destilliert die entstandene Kaliumsulfhydratlösung zusammen mit 3 kg äthylschwefelsaurem Kalium. Ausbeute 600 g. Nach der KLASONschen Vorschrift arbeitet man zweckmäßig folgendermaßen. Man gießt allmählich 1 l Alkohol in ein Gemisch von 500 ccm konz. und 500 ccm rauchender Schwefelsäure. Die Flüssigkeit läßt man nach Erkalten in eine Lösung von 4 kg Krystallsoda, die reichlich mit Eisstücken versetzt ist, einlaufen. Dann dampft man ein, indem man darauf achtet, daß die alkalische Reaktion stets erhalten bleibt, beseitigt das auskrystallisierte Natriumsulfat zum größten Teil, fügt eine aus 800 g Kalihydrat, wie angegeben, hergestellte Lösung von Kaliumsulfhydrat hinzu und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade. Man gewinnt 400 g Rohmercaptan. Dieses enthält etwas Äthylsulfid. Zu seiner Beseitigung behandelt man das Produkt mit Natronlauge, hebt das unlösliche Sulfid ab und fällt das Mercaptan mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung wieder aus. Bei der Darstellung im Großen ersetzt man das Kaliumsulfhydrat durch die Natriumverbindung, die man durch Sättigen einer Schwefelnatriumlösung mit Schwefelwasserstoff erhält. Die Trennung des Mercaptans vom Äthylsulfid erfolgt durch Fraktionierung. Die bis 35° übergehenden Anteile bilden das zur Weiterverarbeitung bestimmte Produkt.

Mercaptan ist Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Sulfonal, Trional und Tetronal.

G. Cohn.

Äthylsulfid, $(C_2H_5)_2S$, bildet eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. $Kp_{754,7}$ 91,9°; D^{20} 0,83676. Der Körper vereinigt sich mit Quecksilberchlorid zu einer krystallinischen Substanz und addiert Äthyljodid.

Darstellung: P. KLASON, *B.* 20, 3413 [1887]; *J. pr. Ch.* [2] 15, 218 [1877]; J. FINCKH, *B.* 27, 1239 [1894]. Man verfährt nach der für die Gewinnung von Äthylsulfhydrat (s. d.) gegebenen Vorschrift mit der Abänderung, daß man die zur Verwendung gelangende Kalilauge nur zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff sättigt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der widrige Geruch der Verbindung kann durch Erhitzen mit Kupferpulver auf 260–280° fast völlig beseitigt werden.

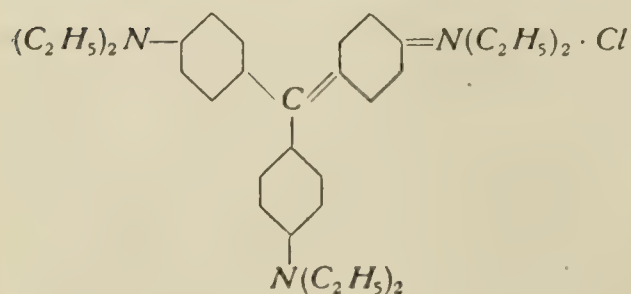
Bei der technischen Darstellung des Äthylmercaptans wird Äthylsulfid in großen Mengen als unerwünschtes Nebenprodukt gewonnen, das durch Verbrennen beseitigt werden muß. *G. Cohn.*

Äthylschwarz 3 B, T (BASF) sind saure Azofarbstoffe, die hauptsächlich für Blauschwarz und Tiefschwarz auf Wollstück verwendet werden und Baumwoll-effekte weiß lassen. Die Lichtechtheit ist sehr gut.

Ristenpart.

Äthylschwefelsäure s. Alkylieren, Bd. I, 262.

Äthylviolett (BASF, Geigy, Ciba) ist das Chlorid des Hexaäthyl-para-rosanilins.



Dargestellt wird es nach dem *D. R. P.* 26016 [1883] durch Einwirkung von Phosgen auf Diäthylanilin bei Gegenwart von Chlorzink (*Friedländer* 1, 78).

Der Farbstoff löst sich in Wasser und Alkohol mit veilchenblauer Farbe und färbt Wolle und Seide in saurem Bade, Baumwolle auf Tannin-Brechweinsteingrund.

Ristenpart.

Äthylweinsäure, $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Weinsäuremonoäthylester, bildet (GUÉRIN, *A.* 22, 238 [1837]) schiefe rhombische sehr zerfließliche Säulen von süß-saurem Geschmack, schwerer als Wasser. *Schmelzp.* 90°.

Zur Darstellung löst man Weinsäure in der gleichen Menge kochendem Alkohol und dunstet die Flüssigkeit bei $60-70^{\circ}$ auf $\frac{2}{3}$ ein. Dann verdünnt man mit Wasser und läßt freiwillig krystallisieren. Technisch wird die Verbindung durch Kochen von Weinsäure mit Alkohol hergestellt. Auf die Gewinnung in fester Form wird verzichtet.

Äthylweinsäure findet auf Vorschlag von BRANDT und COSMANOS für den Blaudruck auf Baumwolle Verwendung. Es wird in ähnlicher Weise wie Acetin (und Lävulinsäure) zum Lösen von Indulin benutzt. Beim Dämpfen der aufgedruckten Farbe zerfällt der saure Ester in Weinsäure und Alkohol. Letzterer löst den Farbstoff, so daß er in die Faser eindringen kann, und verdampft dann. Leider greift die Säure das Gewebe stark an.

Methylweinsäure findet gleiche Anwendung.

G. Cohn.

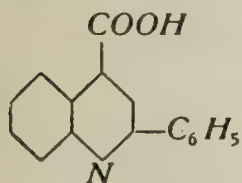
Atome sind die kleinsten, künstlich nicht mehr zerlegbaren Teilchen der chemischen Elemente. Daß sie unter Umständen weiter zerfallen können, ist durch die Entdeckung der radioaktiven Elemente bewiesen worden.

K. Arndt.

Atomwärme. Multipliziert man die spezifische Wärme eines Elementes mit seinem Atomgewichte, so erhält man die Atomwärme. Für die meisten Elemente ist die Atomwärme bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 6,4 (Regel von DULONG und PETIT). Da die spezifische Wärme mit der Temperatur wächst, u. zw. für die verschiedenen Stoffe in verschiedenem Grade, so kommt der Regel von DULONG und PETIT nicht die Bedeutung eines Gesetzes zu. Bei sehr tiefen Temperaturen ist die Atomwärme oft sehr klein, z. B. für Silber bei -190° 2,4 und bei -241° gar nur 0,25; Diamant hat sogar in der Nähe des „absoluten Nullpunktes“ eine unmeßbare geringe Atomwärme.

K. Arndt.

Atophan (Schering) ist der wortgeschützte Name für die seit längerer Zeit bekannte 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure alias Phenylcinchoninsäure, die zuerst von DÖBNER und GIESECKE erhalten wurde, indem sie absolutalkoholische Lösungen von molekularen Mengen Brenztraubensäure, Benzaldehyd und Anilin 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmten. Kleine Nadeln von bitterem Geschmack. Das reine Präparat schmilzt bei 210° , das Handelsatophan bei $208-209^{\circ}$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien und, erwärmt, auch in Säuren. Im Handel ist Atophan in kakaohaltigen Tabletten zu 0,5 g Atophan.



In Dosen von 3–4 mal täglich 1 g bewirkt Atophan eine stark gesteigerte Ausfuhr der Harnsäure aus dem Organismus, so daß der Harn eine mehr- oder minder starke Trübung von harnsauren Salzen aufweist. Der Urin nimmt nach Atophangenuß eine bordeauxrote Färbung an. Um eine Reizung der Nieren durch die ausgeschiedenen Harnsäurekryställchen zu vermeiden, wurde die gleichzeitige Darreichung von Natriumbicarbonat empfohlen.

Atophan wurde 1911 zur Behandlung der Gicht empfohlen; auch bei Gelenkrheumatismus, ferner bei Neuralgien etc. wurde es an Stelle der Salicylpräparate mit gutem Erfolge gegeben; Dosis hier 3–5 g pro die.

Der schlechte Geschmack des Atophans führte zur Darstellung einiger Derivate, des Paratophans, Isatophans und Novatophans (s. d.) (Schering) sowie des Acitrins (Bayer) (s. Bd. I, 154.).

Zernik.

Atoxyl s. Arsenverbindungen, organische, Bd. I, 853.

Zernik.

Atrabilin s. Nebennierenpräparate.

Zernik.

Atropin s. Solaneen-Alkaloide.

Atropinum methylobromatum (*Merck*), $C_{18}H_{26}O_3NBr$, Atropinbrom-methylat, dargestellt nach *D. R. P.* 145996 durch Einwirkung von Methylbromid auf eine alkalische Lösung der freien Atropinbase, bildet weiße, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystallblättchen vom *Schmelzp.* 222–223°. Als minder giftiger Ersatz des Atropins 1912 eingeführt; Einzeldosis 0,001–0,002 g, Tagesdosis bis 0,004 g.

Zernik.

Attritin (VER. CHEM. WERKE, Charlottenburg). Ampullen mit je 2,25 ccm einer sterilen Lösung von 17,5 g Natriumsalicylat und 2,5 g Coffein in 100 g Wasser; 1909 zur intravenösen Injektion bei Rheumatismus empfohlen.

Zernik.

Ätzalkalien s. Kalium- und Natrium-Verbindungen.

Ätz-Baryt-Kalk s. Barium- resp. Calcium-Verbindungen.

Ätzbordeaux B, G, 1912, -braun B, BR, R, S, 1909, -gelb R, -grün B, G, -orange G, 1912 und -rot R (*Ciba*) sind substantive Baumwollfarbstoffe, die mit diazotiertem p-Nitranilin gekuppelt werden und sich mit Formaldehyd-Hydrosulfit ätzen lassen.

Ristenpart.

Ätzfarben s. Druckerei.

Aubépine s. Riechstoffe.

Auerlicht s. Beleuchtung, Bd. II, 208.

Aufbereitung der Erze. Da das aus den Erzgruben zutage geförderte Roherz in der Regel nicht sogleich auf hüttenmännischem oder chemischem Wege weiter verarbeitet werden kann, muß es zunächst in anderer Weise einer vorbereitenden Behandlung unterworfen werden, deren Art und Umfang von der Beschaffenheit des Fördererzes sowie dem jeweiligen Stande der in Frage kommenden Hütten- und chemischen Prozesse bedingt werden. Die erzführenden Lagerstätten enthalten vielfach nicht nur ein mineralogisch einheitliches Produkt, z. B. Bleiglanz, Zinkblende, Schwefelkies oder Galmei, sondern mehrere nutzbare Mineralien, bzw. Erze, die sowohl untereinander als auch mit tauben, d. h. nicht erzhaltigen Gesteinen verwachsen sind. Aufgabe der Aufbereitung ist es dann, die verschiedenen Erze voneinander sowie von dem Nebengestein zu trennen. Der größte Wert ist hierbei in der Regel auf eine möglichst reine Sondierung der einzelnen Erze voneinander zu legen, da sonst bei der hüttenmännischen Weiterverarbeitung entweder erhebliche Metallverluste auftreten oder dem erzeugten Metall für seine Verwendbarkeit schädliche Bestandteile beigemischt werden. Die Entfernung des Nebengesteins ist nicht in gleichem Maße wichtig und wird vielfach absichtlich nur unvollkommen durchgeführt, weil gewisse Hüttenprozesse einen bestimmten Höchstgehalt an dem betreffenden Gestein gestatten oder sogar erfordern. Die sich somit ergebende Vereinigung gleichartiger Bestandteile aus dem Erzrohhaufwerk nennt man Anreicherung oder Konzentration. Wie weit dieselbe in der Aufbereitungsanlage durchzuführen ist, muß von Fall zu Fall bestimmt werden und richtet sich einerseits nach den Erzgewinnungs-, Aufbereitungs- und Hüttenkosten, andererseits nach dem Werte, d. h. dem Preise des jeweilig in Frage kommenden Absatzmarktes der aus der Gewichtseinheit gewonnenen Metallmenge.

Zur Durchführung der erwähnten Aufgabe der Aufbereitung ist in erster Linie ein Aufschließen des Rohhaufwerkes erforderlich. Letzteres wird in Wände und Grubenklein zerlegt. Die Grenze zwischen beiden ist sehr verschieden und schwankt etwa zwischen 40–100 mm Durchmesser der einzelnen Erzstücke. Das Grubenklein wird alsdann stufenweise zerkleinert, wodurch etwa die nachfolgenden Kornklassen entstehen:

Stückerze	von etwa 40 – 100 mm Korngröße		
Stufferze (Grobkorn I)	" " 20 – 40 "	"	"
Graupen (" II)	" " 4 – 20 "	"	"
Sande (Feinkorn I u. II)	" " 1 – 4 "	"	"
Mehle oder Schlieche	" " 0,25 – 1 "	"	"
Schlämme	unter " " 0,25 "	"	"

Diese Zahlen sind jedoch gewissen Schwankungen in den einzelnen Erzrevieren unterworfen und können hier nur zur oberflächlichen Orientierung dienen.

In der Grube wird zweckmäßigerweise schon eine Sonderung des unhaltigen Gesteins vom haltigen sowie eine Trennung des letzteren nach der Größe der darin vorkommenden Erze durchgeführt und so der eigentlichen Aufbereitung vorgearbeitet. Durch diese sog. Kuttung erhält man einerseits reine Berge, andererseits Derberz, wenn die einzelnen Stücke reines Erz enthalten, Mittelerz, wenn sich etwa 15–20 mm große Erzkörner darin finden, und Bergerz, wenn die Erzkörnchen ganz fein eingesprengt sind.

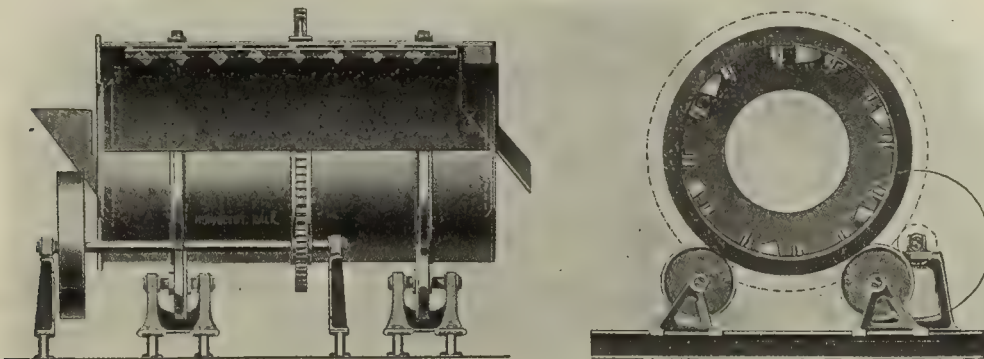


Abb. 7 und 8. Läutertrommel.

Durch die Aufbereitung entstehen, der Erzführung nach unterschieden, Fertigprodukte, die verhüttbar sind, Zwischenprodukte, Verwachsenes oder Halberze, die noch weiter aufbereitet werden müssen, und Berge, Abfälle, Abgang oder After als unverwertbare Produkte.

Sind die Erze in lettigen oder tonigen Gesteinsmassen eingebettet, so muß das Haufwerk zunächst einer gewissen Läuterung mittels Wassers unterworfen werden, damit die Erze freigelegt und erkannt werden können. Dies geschieht bei der Klaube- und Scheidearbeit durch Aufspritzen von Wasser aus Brausevorrichtungen, bei der maschinellen Aufbereitung hingegen in großen zylindrischen Läutertrommeln (Abb. 7 und 8) aus Stahlblech. Diese laufen mittels Stahlkränze auf zwei Paar Stahlrollen, werden durch eine Riemenscheibe nebst Zahnradvorgelege angetrieben und besitzen im Innern Schaufeln, die an Längswinkeleisen versetzt angebracht sind und das zu läuternde Gut immer wieder mit hoch nehmen, so daß es auf diese Weise allmählich nach der Austragseite geschafft wird. Hier dienen Schöpfer aus gelochten Eisenblechen zum Austragen des Gutes, während das Läuterwasser dortselbst eintritt, die Trommel im Gegenstrom durchläuft und am entgegengesetzten Ende durch Kopfsiebe mit 2,5–4 mm Maschenweite austritt. Für besonders zähes Material werden Läutertrommeln mit sich entgegengesetzt drehender Messerwelle benutzt (Abb. 9 u. 10). Die wichtigsten Maße solcher Läutertrommeln sind:

Bezeichnungen	Läutertrommel mit Schaufeln	Läutertrommel mit Messern
Innerer Durchmesser des Zylindermantels	1,25 – 2,20 m	1,25 – 1,80 m
Innere Länge des Zylindermantels	2,00 – 4,00 "	2,00 – 3,00 "
Umdrehungen der Trommel in der Minute	10 – 6,7	10 – 7
Umdrehungen der Messerwelle in der Minute	—	300 – 180
Erforderliche Kraft in PS	2,5 – 8	4 – 9
Erforderliche Wassermenge in der Minute	150 – 400 l	200 – 300 l
Leistung in der Stunde bei lettigem Material	2000 – 7000 kg	2000 – 5000 kg
Gewicht einschließlich gewöhnlicher Eisenbahnpackung	4200 – 13800 "	4800 – 16800 kg

Manchmal ist die erste Klassiertrommel in der Aufbereitungsanlage mit einem Läuterkopf versehen, der dann wie die gewöhnliche Läutertrommel mit Schaufeln gebaut ist.

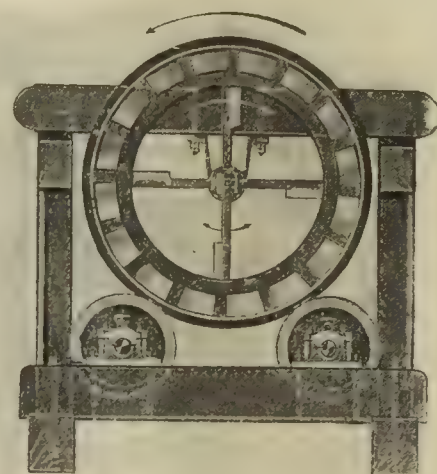
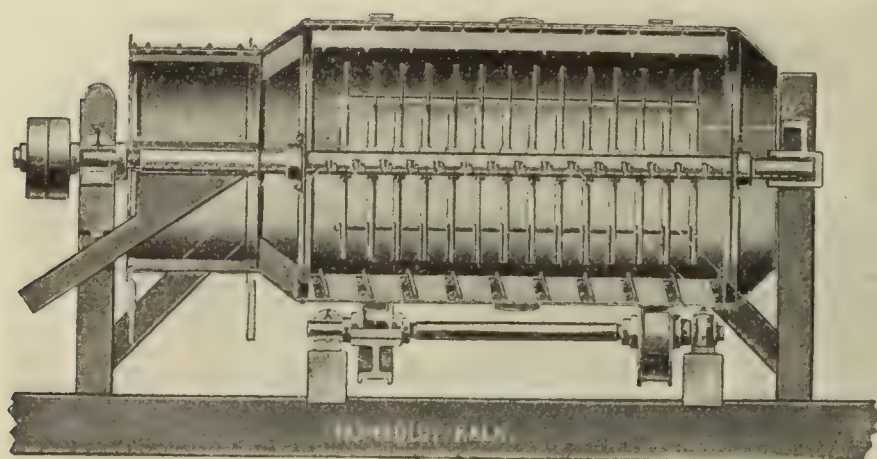


Abb. 9 und 10. Läutertrommel mit Messerwelle.

Die verschiedenen Verfahren der Aufbereitung.

An die Läuterung schließt sich die eigentliche Aufbereitung an. Dieselbe bedient sich der verschiedensten Kräfte und Hilfsmittel, so daß sich mit Rücksicht hierauf etwa folgende Aufbereitungsverfahren unterscheiden lassen:

1. Die trockene Aufbereitung umfaßt den Klaube- und Scheideprozeß, die Zerkleinerung von Hand oder maschinell sowie die Trennung (Separation) in einzelne Korngrößen auf Sieben, Rosten, Rättern o. dgl. m. Den letzteren Vorgang nennt man auch Klassieren, und es werden durch ihn einzelne Kornklassen gebildet.

2. Die nasse Aufbereitung benutzt die Wirkung der verschiedenen spezifischen Gewichte der Erze und tauben Gesteinsarten im Wasser. Man bezeichnet diesen Prozeß als Sortieren; es entstehen auf diese Weise einzelne Kornsorten. In der Regel geht eine trockene Aufbereitung voraus. Als neue Hilfsmittel treten noch Setzmaschinen, Stromapparate, Spitzkästen und Herde hinzu.

3. Die elektromagnetische Aufbereitung beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Mineralien elektromagnetischen, bzw. magnetischen Kräften gegenüber. Ihr muß stets die Herstellung von Kornklassen vorausgehen.

4. Die chemische Aufbereitung erfolgt auf Grund besonderer chemischer Eigenschaften gewisser Erze. Als chemisch wirksame Verfahren kommen die Röstung, die Amalgamation, die Chloration und die Cyanidlaugerei in Frage, welche Methoden bereits zur Hüttentechnik überleiten.

5. Die Schwimmverfahren werden in der Regel als Ergänzung der nassen Aufbereitung angewandt und sind in sehr mannigfaltiger Form zur Durchführung gelangt. Sie beruhen auf der verschiedenen natürlichen oder künstlich hervorgerufenen Fähigkeit feiner Mineralkörperchen, auf der Oberfläche von Flüssigkeiten zu schwimmen, bzw. in denselben niederzusinken.

6. Der Reibungsprozeß nach WITT nutzt den verschiedenen Härtegrad der in einem Mineralaggregat zusammen vorkommenden Erze und Gesteine in der Weise aus, daß die weicheren Stoffe durch Eisen zu Schlamm verrieben werden, der dann von den größeren Mineralien getrennt wird.

7. Die Luft- oder Windseparation trennt die Mineralien in einem blasenden oder saugenden Luftstrome in der Regel nach vorhergehender Bildung einzelner Kornklassen auf Grund ihrer verschiedenen spezifischen Gewichte.

8. Die Zentrifugalaufbereitung sondert gleichfalls gemäß dem Unterschiede in den spezifischen Gewichten der Mineralien und bedient sich hierbei der Einwirkung der Schleuderkraft auf die verschieden schweren Körner in den einzelnen zuvor gebildeten Kornklassen.

Die in der Kohlenaufbereitung angewandten Verfahren der Trennung nach der Bruchform und der Verschiedenheit der Reibung kommen für Erze nicht in Frage. Alle vorerwähnten Erzaufbereitungsmethoden erfordern für ihre erfolgreiche Durchführung, soweit nicht das Mineralgemenge von Natur aus feinkörnig ist, eine vorausgehende Aufschließung, d. h. Zerkleinerung des Rohhaufwerkes.

1. Die trockene Aufbereitung.

Nach der unterirdischen Kuttung wird das Fördererz über Tage über geneigt liegende Stabroste in Bunker ausgestürzt und so in Wände und Grubenklein getrennt. Die ersteren werden durch Augenschein gemustert und, wenn nötig, mit dem Großfäustel oder auch durch einen Steinbrecher zerkleinert, bzw. als Fertigprodukte oder Berge zur Verladung gebracht. Wertvollere Halberze werden dem Scheideprozeß unterworfen, der in der Hauptsache Handarbeit benutzt und daher teuer ist. Er besteht darin, daß der Arbeiter mit dem Scheidehammer (Scheideeisen), der auf der einen Seite eine Schneide, auf der anderen eine Bahn besitzt und 1–2 kg wiegt, auf einer gußstählernen Scheideplatte die tauben Gemengteile von dem Erzstück loslöst, bzw. verschiedenartige Erze voneinander trennt. Wenn die Scheidearbeit einen größeren Umfang annimmt, so erfolgt sie wohl auch in einem besonderen Gebäude, der Scheidebank. Die untere Grenze für die Scheidearbeit liegt für Erze etwa bei 45 mm Korngröße, vereinzelt wohl auch noch tiefer.

Das Grubenklein wird bis durchschnittlich auf etwa 25 mm, selten sogar bis 14 mm Korngröße herab durch Klauben auf Klaubetischen durchgearbeitet,

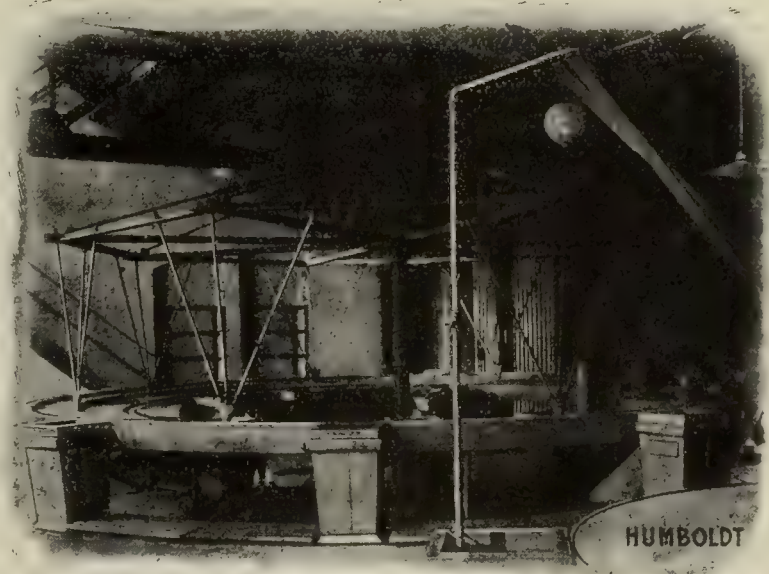


Abb. 11. Klaubetisch mit Königswelle.

d. h. es wird aus dem Haufwerk das in geringerer Menge vorkommende Korn ausgelesen. Diese Arbeit wird entweder an festen oder an bewegten Klaubetischen verrichtet. In dem ersten Falle muß jeder Arbeiter aus dem ihm zugeteilten Haufwerk sämtliche verschiedenen Erzarten heraussuchen, in dem zweiten, weit häufigeren hingegen nur ein bestimmtes Erz, Berge oder auch Verwachsenes. Hierbei wird das Gut auf einem Band ohne Ende in Form der verschiedensten Gurtförderer oder auf einem rotierenden Klaubetisch (Abb. 11) langsam an den Arbeitern vorbeigeführt. Die auf dem Klaubetisch verbleibende größere Haufwerksmenge wird mechanisch abgestreift und ebenso wie die ausgelesenen Stücke verschiedenen Vorratsrumpfen zugeführt. Die rotierenden Klaubetische laufen bei etwa 3–5 m Durchmesser auf Kugeln oder Rollen, machen $\frac{3}{4}$ – $\frac{1}{3}$ U. i. d. Min. und brauchen an Kraft 0,5–1,5 PS. Für 6–8 m Durchmesser werden die rotierenden Tische vielfach durch ein eisernes Gitterwerk an einer sich drehenden Mittelwelle aufgehängt (Abb. 11). Diese brauchen bei $\frac{2}{5}$ – $\frac{1}{4}$ U. i. d. Min. 1–2,5 PS. Wenn der Tisch in der Mitte seiner Ringbreite eine niedrige Scheideleiste erhält, kann man zwei verschiedene Kornklassen gleichzeitig an ihm klauben. Eine sorgfältige Scheide- und Klaubearbeit erleichtert die nachfolgende mechanische Aufbereitung recht erheblich, da dann vorwiegend nur erzhaltige Stücke und in geringerer Menge noch übrig bleiben; sie fördert die Reinheit der Produkte, d. h. verbessert das Endergebnis und gewinnt schließlich schon einen Teil verhüttbarer Erze.

Die Zerkleinerung.

Aufgabe der Zerkleinerung ist entweder die Überführung der fertigen Aufbereitungsprodukte in Mehlform, um sie für die Verhüttung geeignet zu machen, oder sie soll die verwachsenen Produkte für ihre weitere Verarbeitung aufschließen. In der Aufbereitung hat man es lediglich mit der letzteren Aufgabe zu tun. Diese

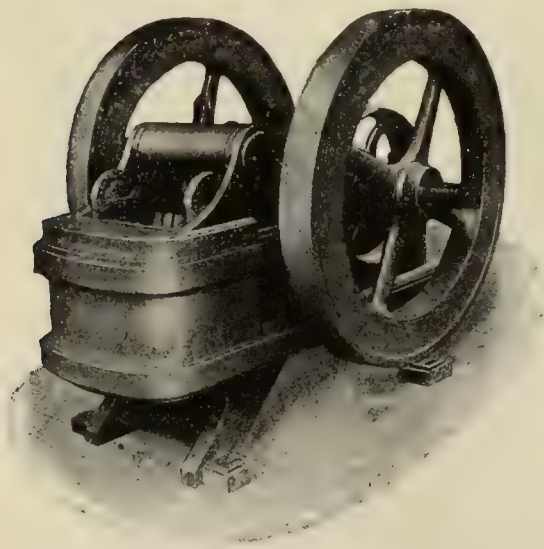


Abb. 12. Steinbrecher.

Zerkleinerung darf nicht auf einmal erfolgen, sondern muß vielmehr stufenweise durchgeführt werden, um möglichst viel Erz in gröberen, wertvolleren Korngrößen zu erhalten. Dieses Ziel wird durch eine nacheinander folgende Anwendung verschiedener Zerkleinerungsmaschinen erreicht. Die Zerkleinerung von Hand kommt höchstens noch bei sehr wertvollen Erzen oder bei Vorhandensein von nur geringen zu zerkleinernden Mengen in Frage. Sie erfolgt alsdann mit der Pochschlage, einem 2–2,5 kg schweren Hammer mit breiter Bahn, auf einer festen Unterlage. Zur feinsten Zerkleinerung benutzt man den Mörser mit der Keule oder dem Stößel. Für die Leistung bei der Zer-

kleinerungsarbeit sind die Menge des Gutes, seine Festigkeit und der Zerkleinerungsgrad bestimmend. Unter dem letzteren versteht man das Verhältnis der Korngröße vor der Zerkleinerung zu derjenigen nach der Zerkleinerung. Je nach der Festigkeit des Gutes spricht man von Hart- und von Weichzerkleinerung. In der Erzaufbereitung kommt vorwiegend die erste in Frage. In der Reihenfolge der durch die Zerkleinerung hergestellten Korngrößen lassen sich die Zerkleinerungsmaschinen in Steinbrecher, Walzwerke, Pochwerke und Mühlen unterscheiden. Verlassen Körner in größerer Form als beabsichtigt

diese Maschinen, so spricht man von Überkorn, im gegenteiligen Falle von Unterkorn.

Die Steinbrecher oder Backenquetschen werden in mannigfaltigen Bauarten geliefert. Abb. 12, 13 und 14 zeigen eine Ausführung mittlerer Größe der Firmen HUMBOLDT und KRUPP für Riemenantrieb. Ihre Wirkung beruht darauf, daß das zu brechende Gut zwischen einer senkrechten festen und einer beweglichen schrägen Backe oder Bréchschwinge zerquetscht wird. Diese beiden Backen bilden in Verbindung mit zwei vertikal stehenden Seitenflächen das sich nach unten verengende Brechmaul, dessen Weite, d. h. untere Austragöffnung, in der Regel in gewissen Grenzen durch Verschiebung eines Keiles *a* leicht einstellbar ist. Die bewegliche Backe ist entweder an einer besonderen Achse aufgehängt und bekommt alsdann ihre Bewegung von unten durch Heben und Senken des Exzenterunterteiles *b* nebst den Druckplatten *c* bei Drehung des Exzenter, oder ihr Stütz- und Drehpunkt liegt unten und sie wird oben bewegt. Der Winkel zwischen beiden Brechbacken, die mit auswechselbaren Brechplatten belegt sind, soll den doppelten Betrag des Reibungswinkels für das betreffende Material nicht übersteigen, weil sonst das Brechgut nach oben rutscht; er liegt etwa zwischen $20-25^\circ$. In der Regel werden die Steinbrecher mit zwei Schwungrädern versehen. Ihr Antrieb erfolgt von Hand durch eine direkt angeschlossene Maschine oder meist durch Riemenübertragung. Die Riemscheiben erhalten 30–250

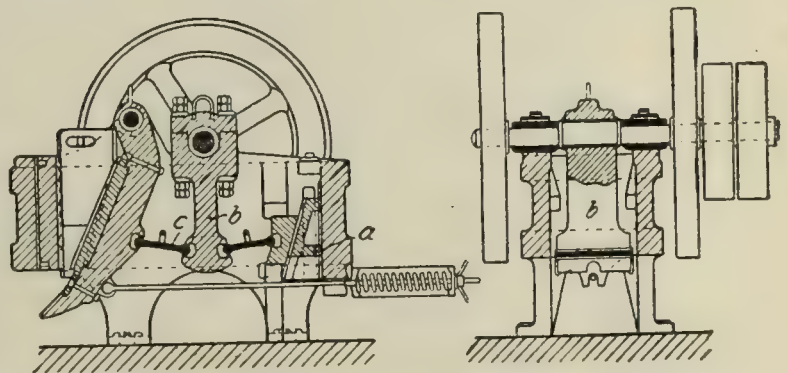


Abb. 13 und 14. Steinbrecher.

Umdrehungen in der Minute. Der Kraftbedarf schwankt etwa zwischen 0,1–16 PS, die Leistung an gebrochenem Material pro Stunde bei 50 mm Spaltweite zwischen 0,3–18 t je nach der Größe des Brechers und der Beschaffenheit des Brechgutes.

Die Walzwerke bestehen aus zwei gleich großen, einander gegenüberstehenden Walzen, die durch Zahnradvorgelege oder jetzt meist jede Walze für sich durch Riemenübertragung in entgegengesetzter Richtung gedreht werden und hierbei zwischen sich das Gut zerquetschen. Die Lager dieser Walzen liegen auf dem Walzenstuhl, einem schweren eisernen Rahmen. Während das eine Lager fest sitzt, ist das andere gegen den Druck starker Spiralfedern oder sonstiger Puffervorrichtungen verschiebbar. Hierdurch soll ein Ausweichen ermöglicht werden, wenn etwa ein zu hartes Stück, z. B. irgendein Eisenteil, aus Versehen zwischen die Walzen gerät, wodurch sonst ein Bruch verursacht werden könnte. Die einzelne Walze besteht aus einem Eisenkern und einem auswechselbaren Hartguß- oder Stahlgußmantel, so daß nur dieser von Zeit zu Zeit ersetzt zu werden braucht. Die Manteloberfläche ist meist glatt, manchmal jedoch auch mit Rippen oder Buckeln besetzt. Um ein Rissigwerden des glatten Mantels zu verhüten, werden auf den Walzenständer Schmirgel-Schleifapparate aufgesetzt, welche während des Betriebes die ganze Breite der Walze ständig abschleifen. Der Walzendurchmesser ist umso größer, je größer das zu zerbrechende und je kleiner das gebrochene Stück ist. Er wird ermittelt nach der Formel von RITTINGER: $D > 18(d-s)$. Hierin bedeuten: D = Walzendurchmesser, d = Korngröße vor der Zerkleinerung und s = Korngröße nach der Zerkleinerung. Die Zuführung des Gutes erfolgt entweder durch eine von der festen Walze durch Riemen angetriebene Schüttelaufgabe (Abb. 15)

oder bei feinerem Korn wohl auch durch eine Speisewalze. Der Durchmesser der Walzen schwankt zwischen 260–1000 *mm* und beträgt meist 700, 950 und 1000 *mm*, die Breite zwischen 260–320 *mm*, meist 280, 300 und 320 *mm*, die Zahl der Umdrehungen in der Minute 120–140, der Kraftbedarf 2–16 *PS* und die Leistung pro Stunde zwischen 1,3–10 *t*. Letztere richtet sich nach der Härte, der Korngröße und dem erwünschten Feinheitsgrade des Erzes.

Die Pochwerke dienen zur Zerkleinerung von Stufen und Graupen zu Sand und Mehl. Je nachdem, ob bei ihrem Betrieb Wasser mit zu Hilfe genommen wird oder nicht, unterscheidet man zwischen Naß- und Trockenpochwerken. Der Arbeitsvorgang besteht darin, daß schwere Pochstempel, an deren Schaft unten der

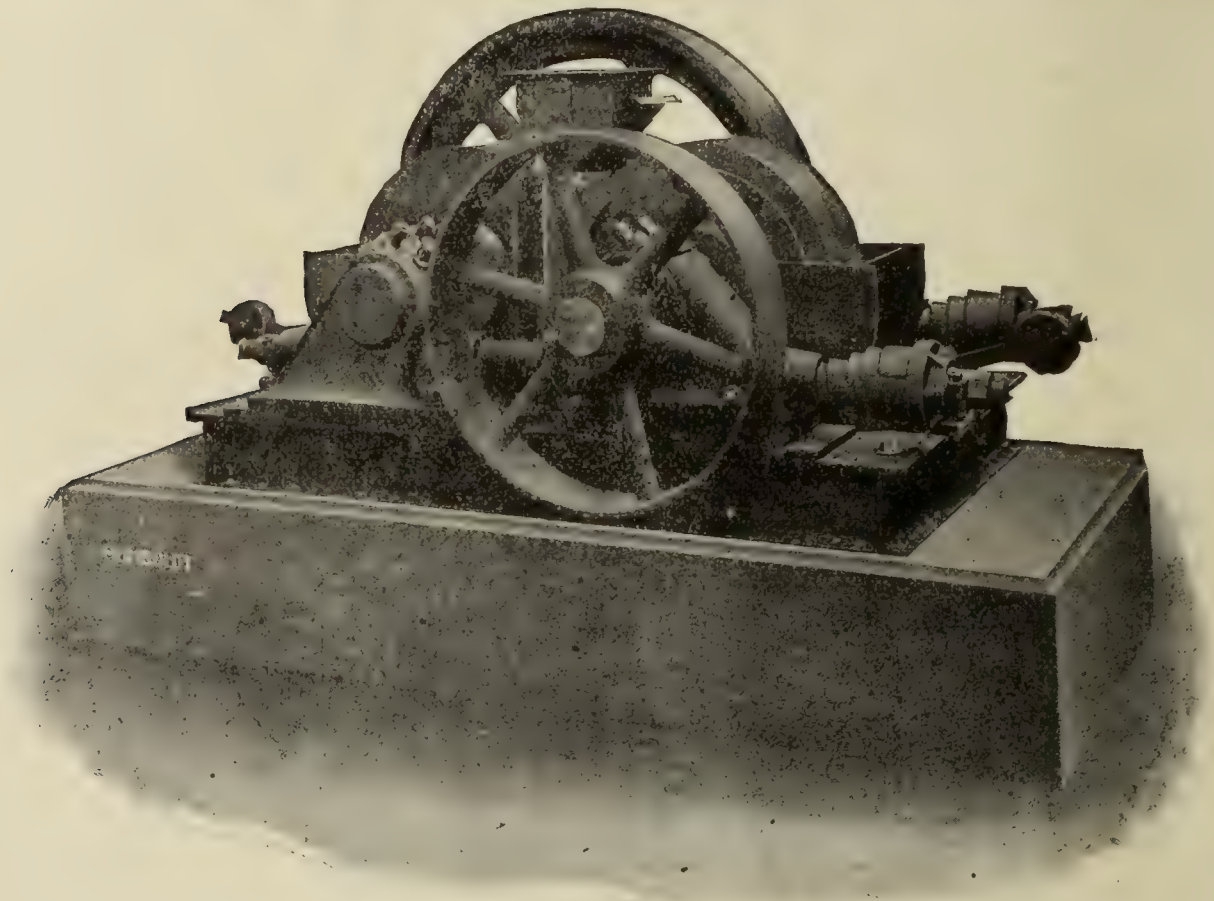


Abb. 15. Walzwerk.

Pochschuh mit ebener Bahn sitzt, in einem Gerüst, Pochstuhl, senkrecht hochgehoben werden und alsdann wieder auf eine harte Unterlage, die Pochsohle, auf der das zu zerkleinernde Gut ausgebreitet wird, frei herunterfallen. Die sog. kalifornischen Pochwerke sind größtenteils in Eisen ausgeführt; nur der Pochstuhl und der Erzbehälter werden meistens aus Holz gefertigt. Die Pochstempel werden selten zu 2 oder 3, meist hingegen zu 5 in einem Satz vereinigt. Zwei solche Fünfstempelbatterien stehen alsdann in der Regel in einem gemeinschaftlichen Pochstuhl; jede Einzelbatterie wird jedoch für sich angetrieben, um Betriebsstörungen möglichst einzuschränken.

Mit einem gemauerten Fundament ist ein gußeiserner oder hölzerner Rahmen (Abb. 16) durch kräftige Ankerschrauben verbunden. Auf ihm stehen drei Pochwerkssäulen, die durch Hartholzführungen, in denen die Stempel gleiten, untereinander verbunden sind. Zwischen je zwei Säulen finden je fünf eiserne Stempel Aufnahme. Diese bestehen aus dem Schaft, dem Pochschuh, dem dicht darüberliegenden Beschwerer oder Pochkopf und dem Hebekopf oder Hebling.

Alle Teile besitzen einen kreisförmigen Querschnitt. Das Anheben der Stempel erfolgt durch Daumenwellen, auf denen seitlich eines jeden Stempels je ein Doppel-daumen sitzt, der unter den Hebling greift. Letzterer ist entsprechend der Abnutzung des Pochschuhes seiner Höhenlage nach verschiebbar. Der Däumling ist auf seiner Arbeitsseite nach einer Kreisevolvente gekrümmt und dreht den Stempel beim Anheben, so daß eine gleichmäßige Abnutzung beim Niederfallen eintritt. Die aus Stahlguß gefertigten Hebendaumen werden auf der erwähnten Welle derart versetzt angeordnet, daß das Niederfallen in einer bestimmten Reihenfolge geschieht. Zuerst fällt der Mittelstempel, alsdann der links von ihm befindliche, nunmehr der rechte, daraufhin der linke Endstempel und schließlich der rechte Endstempel. Der Antrieb der Daumenwellen geschieht durch je eine hölzerne Riemenscheibe mit gußeiserner Nabe. Sie laufen in offenen, mit Weißmetall ausgegossenen Lagern. Ein Zehnstempel-Pochwerk erhält zwei Daumenwellen mit zwei äußeren und einem gemeinsamen mittleren Lager. Auf der Rückseite der Pochwerke ist eine Welle angebracht, auf welcher fünf mit Eisen beschlagene Hartholz-finger zum Abfangen der einzelnen Stempel sitzen. Die Zuführung des Pochgutes aus den großen Vorratsbehältern, der Pochrolle, erfolgt durch den Mittelstempel selbsttätig, weshalb dieser auch die Bezeichnung Unterschurer führt. Hinter jedem Mittelstempel mündet aus der Pochrolle das unter etwa 20° geneigte Pochgerinne. Fällt der Mittelstempel, weil unter ihm nur noch wenig Pochgut vorhanden ist, verhältnismäßig tief, so stößt er mit einer Schelle oder einem kleinen Ansatz einen Hebel der

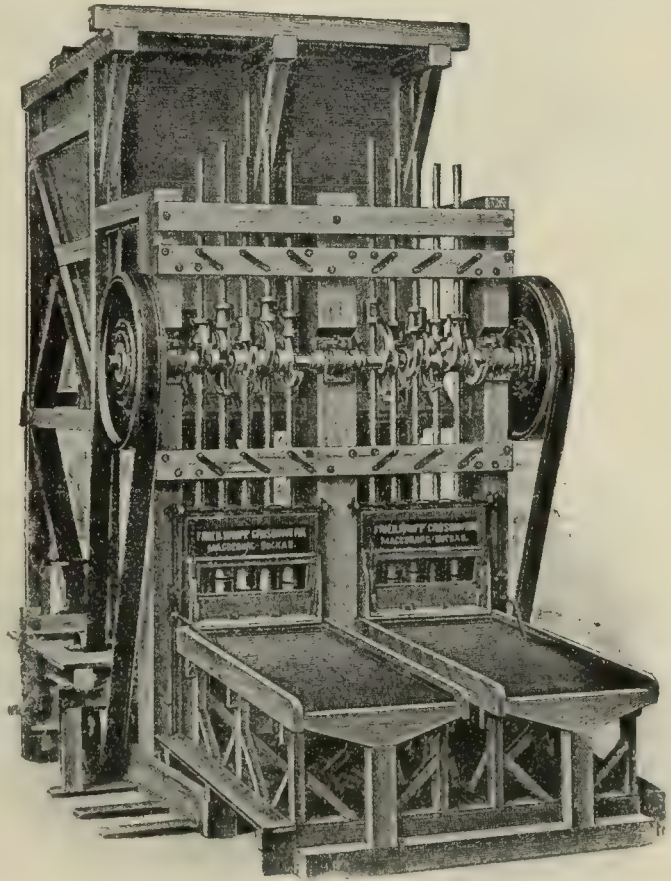


Abb. 16. Pochwerk.

Aufgabevorrichtung mehr oder weniger stark nieder und erteilt hierdurch einer schräg liegenden Scheibe mittels Reibscheibe und Kugelradübertragung eine kleine Drehbewegung. Das Erz wird alsdann durch zwei über der schrägen Scheibe liegende Bleche abgestreift und fällt auf die Pochsohle. Diese besteht entweder aus einer Reihe einzelner, jedem Stempel entsprechender zylindrischer Unterlagen von 180–254 mm Durchmesser und 150–190 mm Höhe aus Spezialstahl oder seltener aus einer 100–150 mm dicken Stahlplatte, welche für die ganze Batterie gemeinsam ist. Als elastische Unterlagen dienen kurze Holzstöcke. Das Fallgewicht der Pochstempel schwankt zwischen 150–675 kg. Bei den Naßpochwerken tritt an die Stelle der offenen Pochsohle ein aus einem Stück gefertigter gußeiserner Pochtrog, auch Pochlade genannt, der in seinem unteren Teile durch Stahlplatten und falschen Stahlgußboden gegen Verschleiß geschützt ist. Damit die Tröge mit ihrer ganzen Bodenfläche gleichmäßig fest aber doch elastisch auf ihren Holzfundamenten aufliegen, erhalten sie eine starke Gummiplatte als Unterlage. Da sie meist zur Innenamalgamation eingerichtet sind, so erhält die entsprechend geformte Rückwand

Kupferplatten. Die Tiefe der Pochtröge richtet sich danach, ob man rösch oder zäh pochen will. Sie muß beim Austragen über die niedrig gehaltene Vorderwand immer etwas größer sein als die Hubhöhe der Stempel, da diese sich stets in der Pochtrübe bewegen müssen; sonst würden beim Aufschlagen auf die Flüssigkeitsoberfläche infolge des Spritzens Verluste an wertvollem Mineral unausbleiblich sein. Die Stempelhubhöhe beträgt 200–300 *mm*, während die Tiefe der Pochlade 400 und selbst 700 *mm* erreichen kann. In der Regel erfolgt der Austrag der fertigen Pochtrübe durch ein Stahldrahtsieb, welches in einem Rahmen aus Pitchpineholz in die Vorderwand eingesetzt ist. Um die Austraghöhe ändern zu können, werden besondere Vorsatzstücke verwendet, die gleichfalls aus Pitchpineholz bestehen und

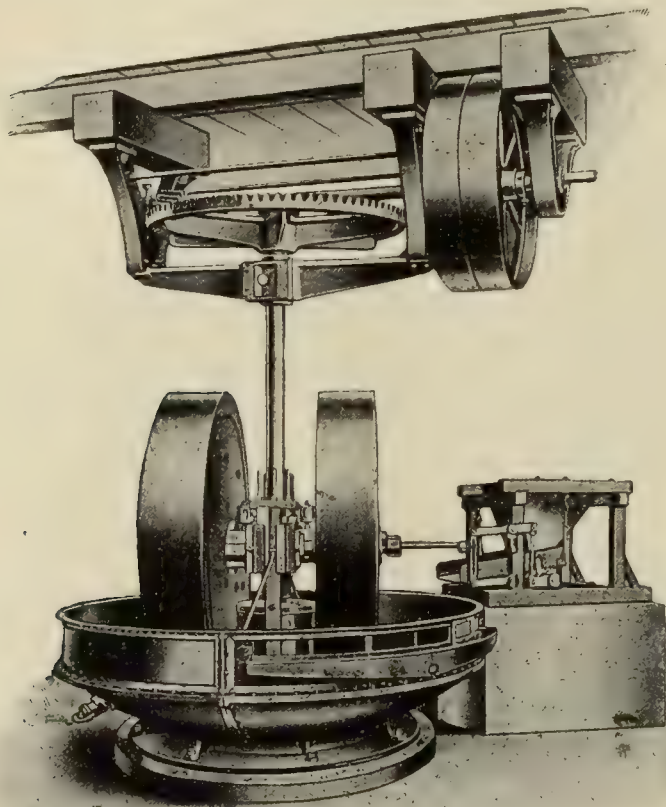


Abb. 17. Rollquetsche.

für die Amalgamatiort mit einer gebogenen Kupferplatte versehen werden. Bei 80–90 Hüben in der Minute, einem Kraftbedarf von 2–50 *PS* und einem Pochwasserverbrauch von 20–180 *l* in der Minute erzielt man eine Leistung von stündlich 100 bis 2400 *kg* bei ca. $\frac{1}{2}$ *mm* Korngröße.

Seltenere Bauarten sind die Dampfpochwerte, wie sie in den Aufbereitungen der Kupfergruben am Oberen See Verwendung finden, und die pneumatischen Pochwerke des Zinnerzbergbaus in Cornwall. Bei den ersteren arbeitet ein über 2500 *kg* schwerer Pochstempel in einem mörserartigen Troge und führt minutlich etwa 100 Schläge aus; bei den letzteren sind in der Regel zwei Pochstempel in einem Pochstuhle vereinigt und machen etwa 100–140 Spiele pro Minute.

Die Mühlen können eine Zerkleinerung des Gutes durch eine zerreibende, zerdrückende, abscherende oder zerschlagende Wirkung hervorrufen. Zerreibend wirken die sog. Mahlgänge, indem sie das Gut zwischen zwei flachkonischen Mahlkörpern zerkleinern. Man unterscheidet die Oberläufermühle von der Unterläufermühle, je nachdem, ob der obere oder der untere Mahlkörper in Drehbewegung versetzt wird. Diese Mühlen kommen jedoch seltener zur Verwendung.

Weit häufiger sind in Aufbereitungsanlagen die Rollquetschen oder Kollergänge anzutreffen, welche zerdrückend wirken. Das Gut wird unter dem Eigengewicht (950–6800 *kg*) schwerer zylindrischer (Abb. 17) oder konischer Walzen zerkleinert. Bei der ältesten Form drehen sich zwei zylindrische Läufer in einer feststehenden hochrandigen Bodenschüssel auf kurbelartigen Achsschenkeln um eine Königswelle. Letztere kann durch Kegelradvorgelege von oben oder auch von unten angetrieben werden. Die Mahlbahn ist aus mehreren Stahlgußplatten zusammengesetzt. Sie kann von einem mit Sieben ausgestatteten Blechaufsatz nebst einer Sammelrinne allseitig

umgeben sein, wenn naß gemahlen wird. Direkt auf dem Läuferteller schleifen Bleche, die so gestellt sind, daß sie das Mahlgut immer wieder unter die Läufer schieben. Bei den zum Amalgamieren von Golderzen dienenden Naßkollergängen wird möglichst tief unten am Mahlteller ein Ventil zum Ablassen des Amalgams vorgesehen. Anstatt die Läufer anzutreiben, kann auch dem Mahlteller eine Drehbewegung erteilt werden. Die Läufer haben bei einer Breite von 250–500 mm einen Durchmesser von 1–2 m und machen 22–12 Umdrehungen in der Minute. Sie bestehen aus einem gußeisernen Kern, auf den ein Stahlgußmantel aufgekeilt ist. Bei einem Kraftaufwand von 4–20 PS zerkleinern die Mühlen 250–1800 kg Erz stündlich, je nach dem Grade der Zerkleinerung und der Beschaffenheit. Bei den sog. Stufenkollergängen, wie sie z. B. von der MARCHEGGER MASCHINENFABRIK in Marchegg bei Wien gebaut werden, findet eine stufenweise Zerkleinerung des Gutes unter verschiedenen Läufern statt. Der Mahlteller ist terrassenförmig gebaut.

Da die zylindrischen Läufer bei ihrer Drehung das Bestreben haben, sich tangential zu ihrer Kreisbahn zu entfernen, so erfordern dieselben mehr Kraftaufwand als konische Läufer, die sich auf einem entsprechend konisch geformten Mahlteller bewegen. Die Schranzmühle besitzt drei solcher kegelförmigen Läufer, unter denen der flach-kegelförmige Tisch hinweggedreht wird. Die einzelnen Läufer können mehr oder weniger stark gegen den Mahlteller gepreßt werden. Letzterer macht 12–14 Umdrehungen in der Minute.

Auch die Zentrifugalpendelmühlen (Abb. 18, Huntingtonmühle) haben 2, 3 oder meist 4 konische Läufer. An einer von unten oder von oben angetriebenen Königswelle sitzt ein horizontales Achsenkreuz, dessen vier Arme sich am Ende in je zwei senkrecht zueinander stehende Zweigarme spalten. Die einander parallel laufenden Zweige zweier benachbarter Arme tragen die Lager der Drehachsen für die nach unten hängenden Pendelachsen der Läufer. Letztere wälzen sich auf einem vertikal stehenden Mahlring ab, welcher die Umrandung des Mahltellers bildet. Auf dem Mahlring steht ein Siebkranz, der nur an einer Stelle durch den Eintragstrichter unterbrochen ist und von einer Sammelrinne umgeben wird. Die in der Mühle mitrotierenden Scharrbleche tragen das Gut ununterbrochen gegen die Mahlringe. Infolge der konischen Form der Läufer hängen ihre Drehachsen nicht genau vertikal, so daß bei der Drehung je nach der Geschwindigkeit ein stärkeres oder schwächeres Anpressen der Läufer infolge der auftretenden Zentrifugalkraft ermöglicht wird. Das zu zerkleinernde Gut wird in Form einer Trübe zugeführt und infolge der durch die Rotation der Läufer erzeugten Wellenbewegung stoßweise durch das Sieb ausgetragen, wenn es genügend zerkleinert ist. Bei der Zerkleinerung freigoldführender Erze wird Quecksilber auf die Bodenfläche des Mahlgehäuses gebracht und das goldhaltige Amalgam durch eine besondere Öffnung abgelassen. Der Durchmesser des Mahlringes beträgt 1080 oder 1540 mm, die

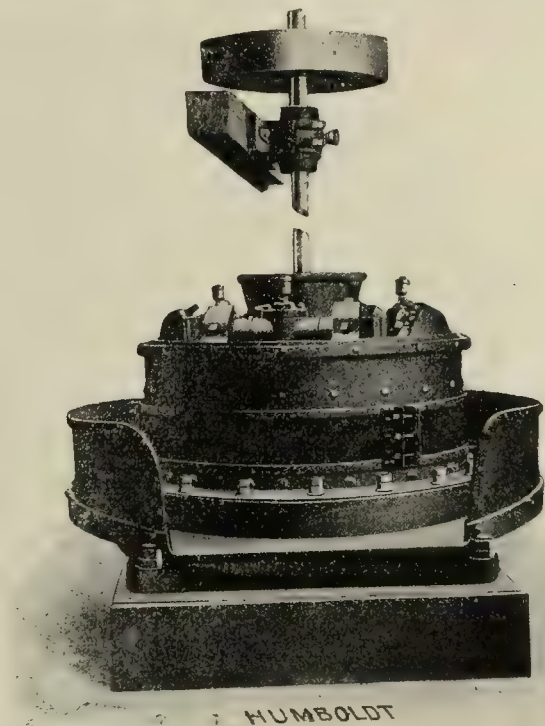


Abb. 18. Pendelwalzenmühle.

Zahl der Umdrehungen der Königswelle 60–80 in der Minute, der Kraftverbrauch 4–7 PS und die Leistung je nach der Art des Erzes, der aufgegebenen Korngröße und der verlangten Feinheit nach der Zerkleinerung 250–1600 kg pro Stunde. Die Siebmaschenweite beträgt 1–0,5 mm. Aufgegeben wird Korn von etwa 10 mm an abwärts.

Bei den Kugelmühlen treten an die Stelle der Walzen Stahlkugeln der verschiedensten Größen (60–120 mm Durchmesser). Sie werden sowohl zum Trocken- als auch zum Naßmahlen gebaut und arbeiten entweder unterbrochen oder ununterbrochen. Auf einer starken horizontalen Welle sitzt die zylindrische Mahltrommel, deren Kopfseiten mit glatten Hartgußplatten gepanzert sind, während der Trommelmantel aus eigenartig gebogenen, zur Hälfte durchlochten Mahlplatten besteht. Diese werden

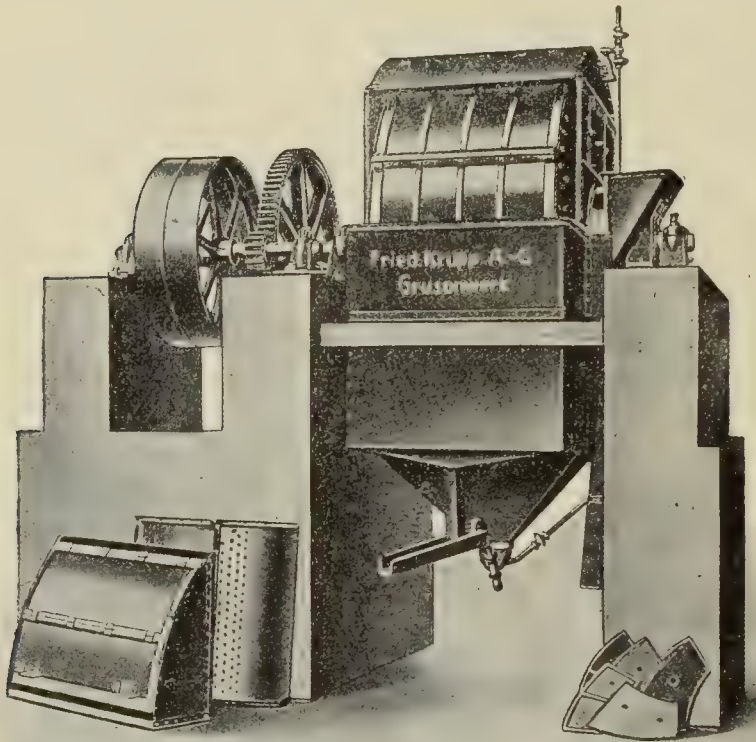


Abb. 19. Naßkugelmühle.

zunächst von einem groben und dann von einem feinen Sieb umgeben. An den Mahlplatten sitzen Blechschaufeln, welche den Zweck haben, das noch nicht genügend zerkleinerte Gut immer wieder ins Trommelinnere zurückzuführen. Erst wenn das Gut so weit zerkleinert ist, daß es auch durch das äußere feine Sieb geht, fällt es in den unteren Teil des feststehenden Gehäuses, der trichterförmig zusammengezogen ist, und wird hier ausgetragen. Beim Naßmahlen ist dieser Teil mit Mahl-

trübe so weit gefüllt, daß die Siebe noch im Wasser laufen. Der Austrag der fertigen Trübe geschieht alsdann durch ein anschließendes Schwanenhalsrohr kontinuierlich. Die Zerkleinerung erfolgt durch Stahlkugeln, die bei der Umdrehung der Mühle stets etwas mit hoch genommen werden und durch die so hervorgerufene Bewegung das Mahlgut zerdrücken. Der Eintrag findet seitlich an der Welle statt. Die Leistungen schwanken in weiten Grenzen je nach der Art des Gutes. Der Trommeldurchmesser liegt zwischen 1050–2750 mm und die Umdrehungszahl pro Minute zwischen 35 und 18 bei einem Kraftbedarf von 2–36 PS. Eine Naßkugelmühle in Schnitt und Ansicht der Firma KRUPP-GRUSONWERK zeigen die Abb. 19, 20 und 21.

Von den verschiedenen Bauarten der abscherend wirkenden Mühlen kommt vorwiegend nur eine Abart der Glocken- und Kegelmühlen für die Erzaufbereitung in Frage, die streng genommen aber hauptsächlich zerdrückend wirkt. Es ist dies der Kreiselbrecher (Abb. 22), bei welchem ein mit Rippen versehener Brechkegel durch ein Kegelhädergetriebe am unteren Ende seiner pendelnd in einem Pfannenlager aufgehängten Achse kreisend herumgeschwenkt wird und sich

auch um seine eigene Achse dreht, so daß er sich abwechselnd an allen Punkten seiner Oberfläche dem ihn ringförmig umschließenden Brechmantel nähert und wieder von ihm abrückt, wodurch die Zerkleinerung erfolgt. Ein Verstellen der Spaltweite ist durch Heben und Senken des Kegels möglich.

Zerschlagend wirkende Mühlen kommen für die Erzaufbereitung kaum in Frage.

Die Klassierung.

Während bei der Steinkohlenaufbereitung die verschiedensten Systeme von Sieben, Rosten, Rättern u. s. w. Verwendung finden, hat man in der Erzaufbereitung für die Klassierung des gröberen Korns nur einfache ebene Siebe als Stoß- oder als Schüttelsiebe oder die Trommelsiebe in Gebrauch. Die Roste, welche die Wände von dem Grubenklein trennen, wurden bereits weiter oben erwähnt. Die Stoßbewegung wird durch eine Daumenwelle hervorgerufen, indem ein Daumen das mittels Stangen an der Decke aufgehängte Sieb hochführt und alsdann plötzlich losläßt, so daß es gegen einen Prellbock nach unten fällt. Die Schüttelbewegung hingegen wird dem Siebe bei gleicher Aufhängung durch einen Exzenter nebst Stange erteilt. Diese Siebe bestehen ebenso wie die Trommelsiebe aus gelochten Eisen- und Stahlblechen, für die feineren Kornsorten auch aus Eisen- oder Messingdrahtgeflecht. Will man x Korngrößen herstellen, so muß man $x-1$ Siebe verwenden. Diese können in verschiedener Weise angeordnet werden. Gelangt das Gut zuerst auf das gröbere Sieb, so müssen die feineren Siebe der Reihe nach darunter liegen oder konzentrisch darum liegen. Bestehen im ersteren Falle die Trommeln nur aus einem Siebe, so wird der Durchfall des ersten Siebes der zweiten Trommel mit kleinerer Lochung durch ein Gefluder zugeführt u. s. f. Man nennt diese am meisten übliche Anordnung Stufentrommel. Wird jedoch das Gut zuerst dem feinsten Sieb übergeben, dann folgen die gröberen in derselben Ebene als Langsieb oder Langtrommel. Vielfach findet man auch beide Arten

miteinander vereinigt. Die Siebskala, d. h. die Reihenfolge in der abnehmenden Maschenweite der Siebe bestimmt man nach praktischen Erfahrungen. Ist von irgend einer Korngröße eine bedeutendere Menge im Haufwerk enthalten, so schaltet man auch zwei Siebe gleicher Maschenweite nebeneinander. Zur Erleich-

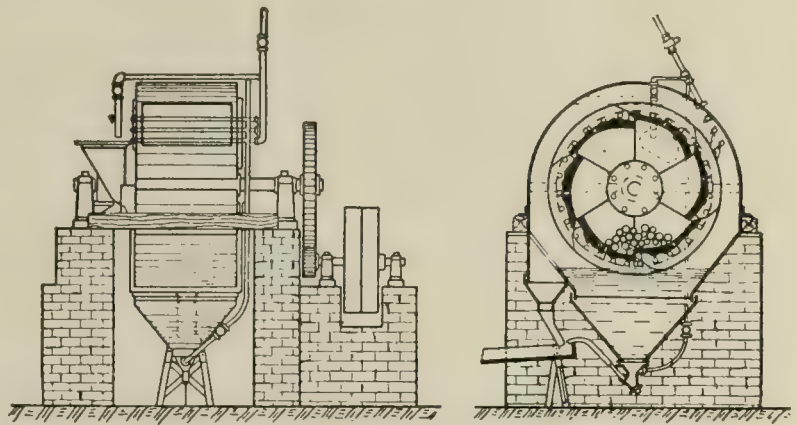


Abb. 20 und 21. Naßkugelmühle.

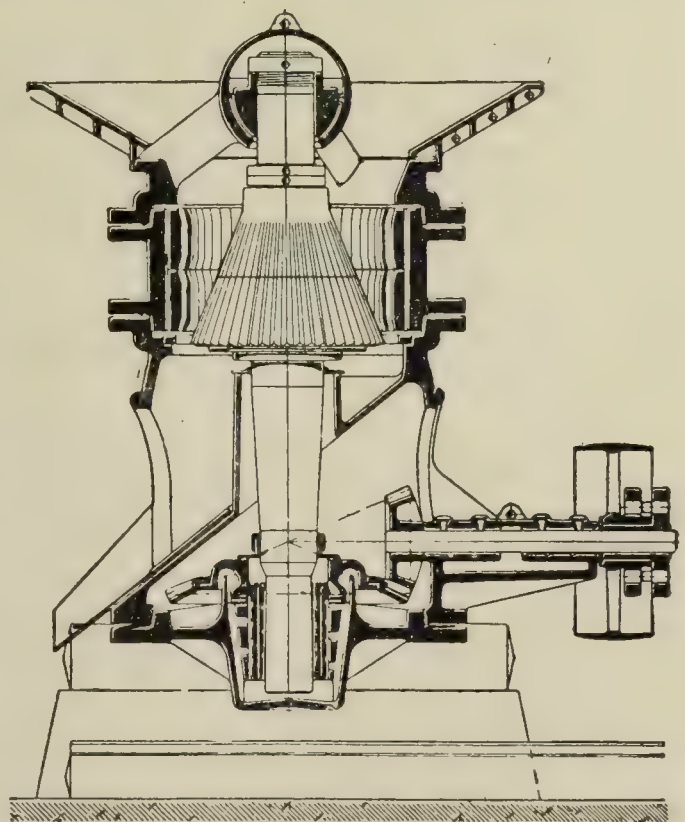


Abb. 22. Glockenmühle.

terung der Klassierung wird Läuterwasser auf die Siebe geführt. Die feinsten Klassiersiebe haben in der Regel 1 mm Maschenweite. Die Trommelsiebe, welche in der Erzaufbereitung überwiegend Verwendung finden, sind entweder konisch oder zylindrisch geformt. Während die Welle der ersteren horizontal liegt, muß sie bei der letzteren etwas (4°) geneigt werden, um die Vorwärtsbewegung des Gutes von dem einen zu dem anderen Ende zu erleichtern. Der größte Durchmesser schwankt etwa zwischen 800–1300 mm und die Länge zwischen 2–3,7 m. Die Umdrehungszahl der Trommel beträgt 9–15 in der Minute, die Blechstärke etwa zwischen 0,3–5 mm. Die Lochungen sind kreisrund oder quadratisch. Die erforderliche Betriebskraft beträgt $\frac{3}{4}$ –3,5 PS und die Läuterwassermenge minutlich 35–150 l. Die Trommelsiebe arbeiten nachteiligerweise nur mit einem kleinen Teile der vorhandenen Oberfläche und sehr geräuschvoll; ferner ist der Platzbedarf ziemlich erheblich.

2. Die nasse Aufbereitung.

Hierbei dient das Wasser zur Trennung der Mineralien von verschiedenem spez. Gew., nachdem sie vorher zweckentsprechend zerkleinert und auf Sieben klassiert worden sind, nach ihrer Fallgeschwindigkeit im Wasser. Diesen letzteren Vorgang nennt man Sortieren. Er vollzieht sich in den Setzmaschinen, welche sich an die verschiedenen Klassiersiebe anschließen. In dieser Weise wird das Korn bis zu etwa 1 mm herab verarbeitet (Grobkorn). Korn von 1–0,25 mm, sog. Mittelkorn, wird zunächst in Stromapparaten oder Spitzluten und anschließend in Setzmaschinen aufbereitet. Das Feinkorn schließlich unter 0,25 mm wird in Stromapparaten und Spitzkästen sortiert und dann auf Herden klassiert.

Für den ungehinderten Fall der Körner im Wasser, wie er in den Stromapparaten und Spitzkästen erfolgen kann, gelten folgende Gesetze:

1. Die Durchmesser gleichfälliger Körner verhalten sich umgekehrt wie die um 1 verminderten spezifischen Gewichte.
2. Von gleich großen Körnern erlangen die spezifisch schwereren die größere Maximalgeschwindigkeit.
3. Von Körnern, welche gleiches spez. Gew. haben, fällt das größere schneller als das kleinere.

Die sog. gleichfälligen Körner fallen jedoch erst nach Ablauf einiger Bruchteile von Sekunden im Wasser gleich schnell, während im Anfang das kleinere spezifisch schwere Korn dem größeren spezifisch leichten voraneilt. Auch ist beim Fall im beengten Raum der Gleichfälligkeitskoeffizient erheblich größer als im freien Wasser. Auf Grund dieser letzteren Tatsache in Verbindung mit dem 2. Gesetz vollzieht sich die Grobkornaufbereitung des klassierten Korns in den Setzmaschinen, hingegen in Verbindung mit der Erscheinung des Voreilens des kleinen, spezifisch schweren Korns die Mittelkornaufbereitung auf den sog. Sandsetzmaschinen nach vorangegangenem Sortieren im Stromapparate.

Die Trennung der Mineralmenge in den Setzmaschinen beruht darauf, daß die Körner von verschiedenem spez. Gew., aber angenähert gleicher Korngröße im Wasser durch kleine Höhen herunterfallen. Daher sind die Setzmaschinen an die einzelnen Siebapparate angeschlossen. Für jede Kornklasse sind ein oder mehrere Setzmaschinen vorhanden. In den modernen Aufbereitungsanlagen kommen

nur noch die Kolbensenkmaschinen (Abb. 23 u. 24) zur Verwendung. Eine solche bildet ein U-förmig gebogenes Gefäß, in dessen einem Schenkel ein Kolben dicht-

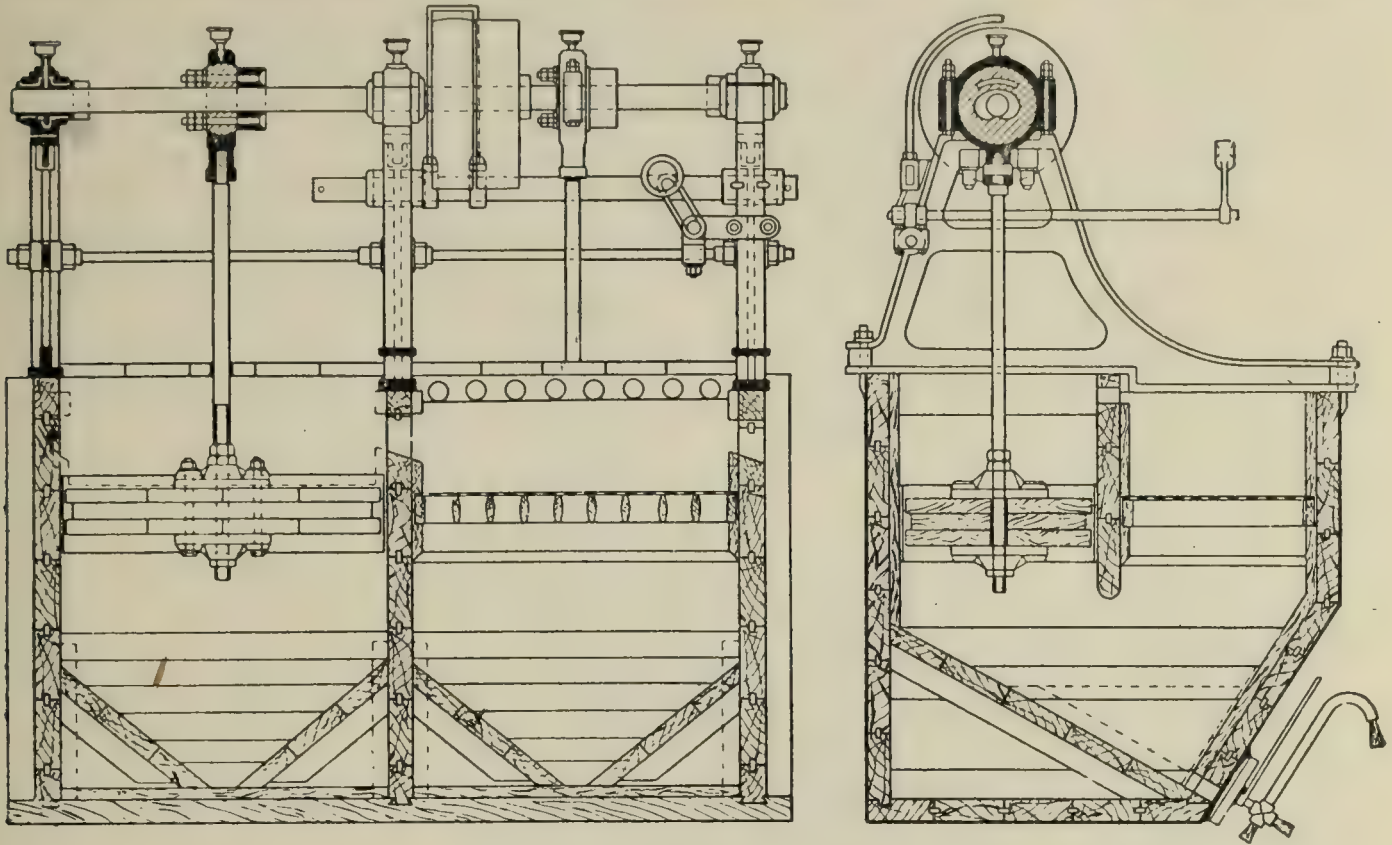


Abb. 23.

2-siebige Exzentersemmaschine der MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT, Cöln-Kalk.

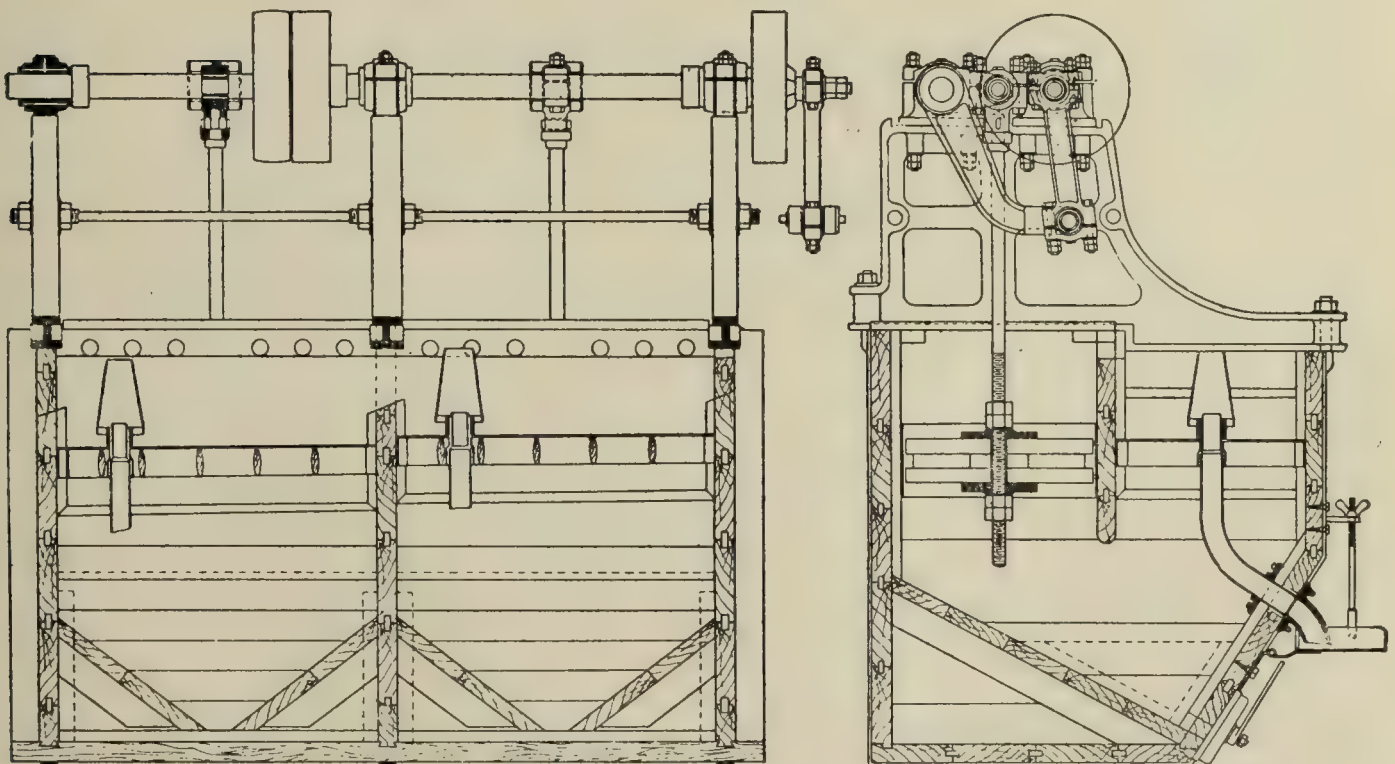


Abb. 24.

2-siebige Kniehebelsemmaschine der MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT, Cöln-Kalk.

schließend auf- und abwärtsbewegt wird, während der andere ein fest eingebautes Sieb enthält. Beim Niedergange des Kolbens wird das in beiden Schenkeln des Gefäßes enthaltene Wasser durch das Sieb hindurchgedrückt. Das auf dem Siebe lagernde Gut wird je nach seiner spezifischen Schwere mehr oder weniger stark

angehoben. Bei genügend eng klassiertem Korn fällt bei Umkehr der Kolbenbewegung das spezifisch schwerere schneller herunter als das spezifisch leichtere, so daß sich nach und nach das ganze Korngemenge nach dem spez. Gew. auf dem Siebe übereinanderschichtet. Da nun das einer solchen Setzmaschine übergebene Korngemenge eine mehr oder weniger große Zahl von Körnern von verschiedenem spez. Gew. vermischt enthält, so reicht für die Gewinnung jeder einzelnen Kornsorte für sich eine Setzmaschine, die nur 2 verschiedene Sorten gewinnen könnte, nicht aus, sondern man setzt 2–6 solcher Setzmaschinen in einen gemeinschaftlichen Kasten als sog. mehrteilige Setzmaschine zusammen. Um einen ununterbrochenen Betrieb zu ermöglichen, wird der Trübestrom des Gutes an einer Querseite aufgegeben, so daß er in horizontaler Richtung alle nebeneinanderliegenden Siebe der Maschine überströmt und am entgegengesetzten Ende die Maschine wieder verläßt. Von diesem horizontalen Wasserstrom werden die einzelnen Körnchen, von der Aufgabeseite aus gerechnet, umso weiter mit fortgeführt

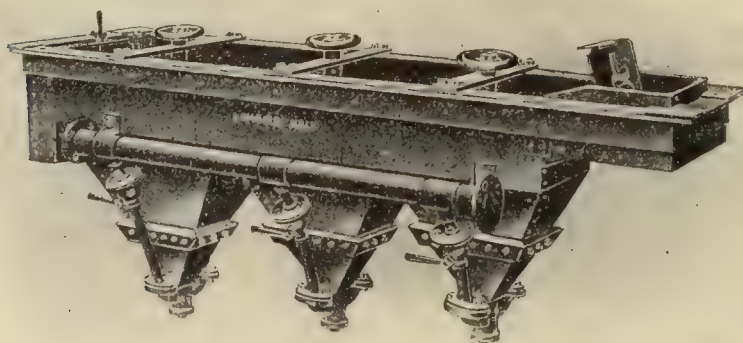


Abb. 25. Spitzluten System HUMBOLDT.

werden, je leichter sie sind, so daß auf diese Weise eine Zerlegung des ganzen Haufwerkes je nach ihrem spez. Gew. auf den einzelnen nebeneinanderliegenden Sieben möglich wird. Weiterhin muß nun noch ein fortgesetztes Austragen einer jeden soeben gebildeten Sorte für sich angestrebt werden. Da nun auf jedem Siebe die spezifisch schwersten Körner zu unterst lagern, muß der Austrag so

eingerrichtet werden, daß immer nur die unterste Schicht entfernt wird. Dies wird in der Erzaufbereitung in der Regel dadurch bewirkt, daß etwa in der Mitte des Setzsiebes ein nach unten gehendes Rohr angeschlossen und derart von einer Glocke überdeckt wird, daß durch den zwischen Sieboberfläche und Glockenrand offen bleibenden Spalt nur die Körner der jeweilig untersten Schicht ins Rohr und damit ins Freie gelangen können. Die leichtesten Körner werden durch den horizontalen Strom über sämtliche Siebe hinweg in ein anschließendes Gefluder geführt und fließen alsdann ab. Es sind dies in der Regel ziemlich reine Berge, d. h. taube Gemengteile. Unter die Kolben wird ständig neues Klarwasser geführt. Die ausgetragenen Produkte sammeln sich in kleinen Vorratsbehältern vor den Maschinen an und werden dann in der Regel von Hand in die Mündung eines dicht daneben liegenden Gefluders geschaufelt, durch das sie in größere Vorratsbehälter gelangen. In dieser Weise wird das Korn bis herab auf etwa 4–3,5 mm Korngröße ausgetragen. Die größten Kornklassen, bis etwa 14 mm herab, werden vielfach auf sog. Vorsetzmaschinen sortiert. Diese Maschinen sollen ein nachfolgendes Klauben der von ihnen erzeugten Produkte erleichtern, während die Produkte der Hauptsetzmaschinen entweder als Fertigprodukte aus der weiteren Behandlung ausscheiden oder als Zwischen- oder Mittelprodukte weiteren Zerkleinerungsmaschinen oder sog. Nachsetzmaschinen zugeführt werden. Letztere sollen ohne vorhergehende Zerkleinerung aus dem von den Hauptsetzmaschinen kommenden Gut noch möglichst viele Fertigprodukte ausscheiden. Sie sind ebenso gebaut wie die

Haupt- und die Vorsetzmaschinen. Die Vorsetzmaschinen für die größten Körner, etwa von 45–25 *mm*, werden als einsiebige Maschinen derartig gebaut, daß die spezifisch schwereren, also erzreichen, durch einen an der Vorderwand dicht über dem Siebe angebrachten Spalt ausgetragen werden, während die leichteren über die Vorderwand selbst fallen. Der Antrieb der Kolben erfolgt bei Korn $> 4-3,5$ *mm* durch einen Kniehebel mit verstellbarer Hubhöhe (Abb. 24). Bei der Verarbeitung von Korn $< 4-3,5$ *mm* hingegen wird in der Regel Exzenterantrieb gewählt (Abb. 23). Auch erfolgt hier das Austragen in anderer Weise. Auf das Sieb wird eine Schicht von Körnern von größerem Durchmesser aufgelegt, als die Lochungen des Siebes haben. Die Körner werden entweder vom Mineral genommen, welches auch auf dem betreffenden Sieb ausgetragen werden soll, oder man benutzt wohl auch Eisengranalien. Die feinen, spezifisch schweren Körner des zu sortierenden Gutes arbeiten sich allmählich durch dieses Bett hindurch und fallen in den Siebkasten, aus dem sie

dann von Zeit zu Zeit oder auch dauernd durch ein Rohr abgelassen werden. Die Dicke des Graupenbettes ist verschieden und beträgt im Mittel 50 *mm*. Die Siebkästen werden in der Regel aus Holz, am besten Pitchpine, gefertigt, seltener aus Eisen. Der Antrieb der Kurbel oder Exzenterwelle erfolgt durch Riemenübertragung. Die Siebe

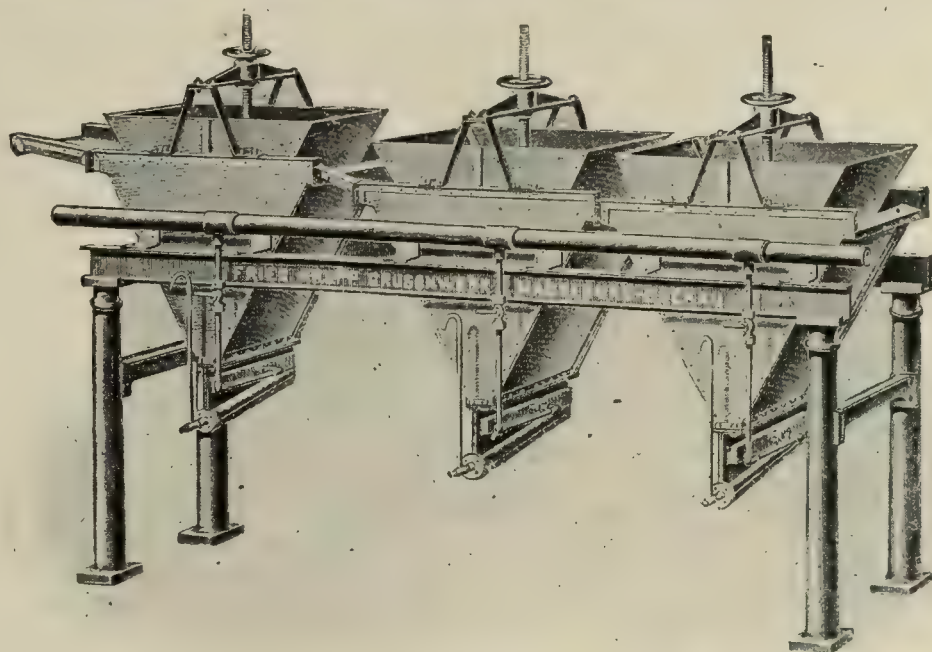


Abb. 26. Spitzluten System KRUPP.

bestehen aus quadratisch oder rund gelochten Blechen, vereinzelt aus Roststäben von besonderer Form, für feineres Korn aus Drahtgewebe. Die Sieboberfläche ist in der Regel glatt, bei den SCHUCHARDSchen Patentsieben jedoch gewellt. Mit diesen letzteren ist auch eine besondere patentierte Austragsvorrichtung verbunden. Die Setzfläche der Siebe beträgt bei den glatten Sieben 0,3–0,4 *qm*, während sie bei den gewellten bei gleicher Grundrißfläche etwa 0,5–0,6 *qm* ausmacht. Der Kraftbedarf beläuft sich auf 0,5–1,5 *PS* und der Klarwasserverbrauch auf 30–150 *l* pro Min. je nach der Zahl der Kolben und Siebe. Sonderkonstruktionen von Setzmaschinen, wie z. B. diejenige von BRAUNS u. a. m., können in dieser kurzen Abhandlung nicht erörtert werden.

Die feinsten Körner, etwa unter 1 *mm* Korngröße, gelangen in die Stromapparate oder Spitzluten mit Klarwassergegenstrom, (Abb. 25 u. 26), da sie auf Sieben nicht mehr klassiert werden können. Diese Apparate sind trichterförmige Kästen, die zu mehreren hintereinander gereiht sind. Bei den Konstruktionen der Firma HUMBOLDT (Abb. 25) wird dem in horizontaler Richtung über die immer weiter werdenden Trichter fließenden Trübestrom ein Klarwasserstrom nahezu von der Trichterspitze aus und weiter oben von der Seite her entgegengeschickt, der das Herunterfallen der leichteren Körnchen verhindert. Es fallen also in den einzelnen

Trichtern stets kleine spezifisch schwere und gröbere spezifisch leichtere Körnchen zusammen, u. zw. etwa in den Grenzen von 1—0,25 mm. Aus den einzelnen Spitzen werden diese Kornsorten dann auf verschiedene Sandsetzmaschinen gebracht und hier bei äußerst kleinen Fallhöhen, so daß nur die Anfangsgeschwindigkeiten im beengten Raume zur Geltung kommen, voneinander getrennt. Bei den KRUPPSchen Spitzlutten (Abb. 26) fließt der Trübestrom abfallend und dann ansteigend in einen äußeren Trichter, dem von unten Klarwasser zugeführt wird. Ein innerer Trichter

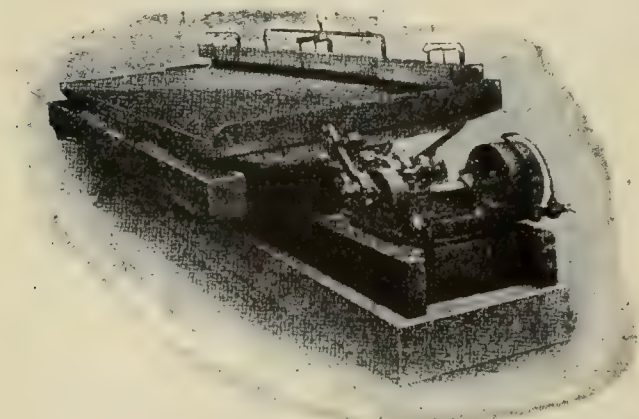


Abb. 27. Neuer Schüttelherd von HUMBOLDT.

kann leicht gehoben und gesenkt werden, wodurch die Geschwindigkeit des Trübestromes je nach der Spaltweite und dem Klarwassergegendruck geregelt werden kann.

Die überfließende Trübe wird in der sog. Schlammwäsche in der Regel nochmals auf gleiche Spitzlutten mit schwächerem Klarwassergegenstrom geschickt. Ihr Spitzenaustrag gelangt auf Herde, während der Überlauf in die großen Spitzkästen geleitet wird. Dies sind erheblich größere Holztrichter von gleichfalls in der Stromrichtung zunehmender Größe, in denen

die einzelnen Körner frei ohne Klarwassergegenstrom herunterfallen und dauernd aus einem an die Spitze angeschlossenen Rohre entweder direkt den Stoß-, Schüttel- und Rundherden zufließen oder erst in einem Konzentrations-spitzkasten zu einer dickeren Trübe verdichtet werden.

Die Konstruktionen der Herde sind außerordentlich mannigfaltig. Die Arbeitsfläche kann starr oder beweglich sein, sie kann stets dieselbe Neigung haben, oder die Neigung ist veränderbar, schließlich kann auch die starre Herdfläche feststehend oder beweglich sein. Die Bewegung bei den starren Herdflächen ist entweder eine stoßende, eine schüttelnde oder eine drehende. Stoßende und drehende Bewegungen kommen auch vereinigt vor. Bei den Planherden werden Herdflächen aus

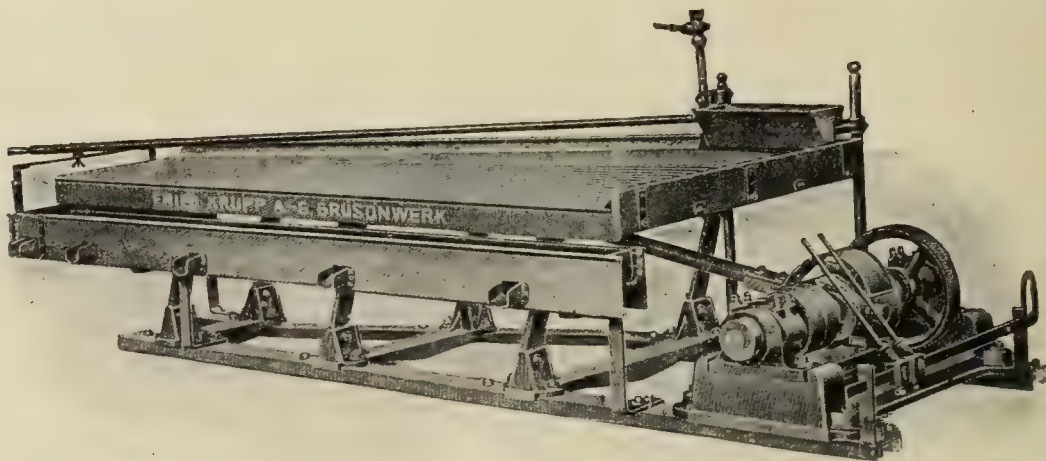


Abb. 28. KRUPPScher Schüttelherd, Patent FERRARIS.

Tuch oder Gummi verwendet, welche sich wie ein Band ohne Ende bewegen und ev. noch eine stoßende oder schüttelnde Bewegung erhalten. Bei den Herden fließt der Trübestrom in möglichst großer Breite über eine schwach geneigte Fläche. Da bei dem zuvor erfolgten Sortieren in den Stromapparaten und Spitzkästen kleine

spezifisch schwere und gröbere spezifisch leichte Körner in denselben Spitzen zusammen ausgetragen wurden, so erfolgt jetzt auf den Herden eine Trennung dieser nach der Korngröße. Der über den Herd fließende Trübestrom hat immerhin eine gewisse Dicke, so daß die einzelnen Schichten verschieden schnell fließen werden. Die mit der Herdfläche in direkte Berührung kommende Schicht fließt wegen der größeren Reibung langsamer als die darüberliegenden Schichten des Trübestromes. Die kleinsten spezifisch schwereren Körner liegen nun nur in der am langsamsten fließenden Schicht, während die gröberen auch in die darüberliegenden Schichten des Trübestromes mit größerer Geschwindigkeit hineinragen. Infolgedessen werden die letzteren auf dem kürzesten Wege über die Herdfläche geführt werden, während die ersteren je nach ihrer Größe einen längeren Weg nehmen und daher an anderer Stelle ausgetragen werden, so daß also auf diese Weise eine Trennung erfolgt. Durch eine seitliche Bewegung des Herdes

und eine Zuführung von Klarwasser, bei manchen Konstruktionen auch durch aufgelegte Rippen oder ausgearbeitete Rillen, wird nun diese Separation verschieden begünstigt. Bei den Rundherden dreht sich entweder die Herdfläche unter den feststehenden Klarwasser- und Trübezuflußvorrichtungen hinweg, oder die Herdfläche liegt fest und die Herdgarnitur dreht sich. Letzteres ist z. B. bei dem weitverbreiteten Linkenbachherd (Abb. 30), der 7–9 m Durchmesser und eine Zementplatte als Herdfläche hat, der Fall. Der Kraftverbrauch beläuft sich bei diesem auf $\frac{3}{4}$ – $1\frac{1}{4}$ PS, der des Wassers 180–220 l pro Minute und die Leistung 600–1000 kg pro Stunde. Die

Herdflächen dieser Rundherde sind meist konisch, seltener trichterförmig gestaltet. Die Abb. 27–30 zeigen einige der bekanntesten deutschen Herdkonstruktionen der Firmen KRUPP und HUMBOLDT. Auf eine nähere Beschreibung einzugehen, verbietet der geringe zur Verfügung stehende Raum. Die Produkte, welche die Herde liefern, fließen als Fertigprodukte in Sümpfe zum Abtrocknen. Als Zwischenprodukte werden sie entweder auf besonderen Herden sofort nachgewaschen oder auch durch

Zentrifugalpumpen wieder in Spitzkästen zurückgehoben und dann noch einmal verwaschen. Für die nasse Aufbereitung ist die Versorgung mit hinreichendem frischen bzw. geklärten Wasser von besonderer Bedeutung, weshalb große Kläreinrichtungen stets vorhanden sein müssen.

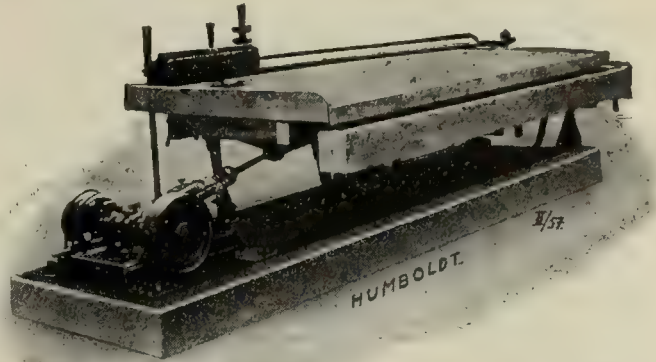


Abb. 29. Schnellstoßherd von HUMBOLDT.

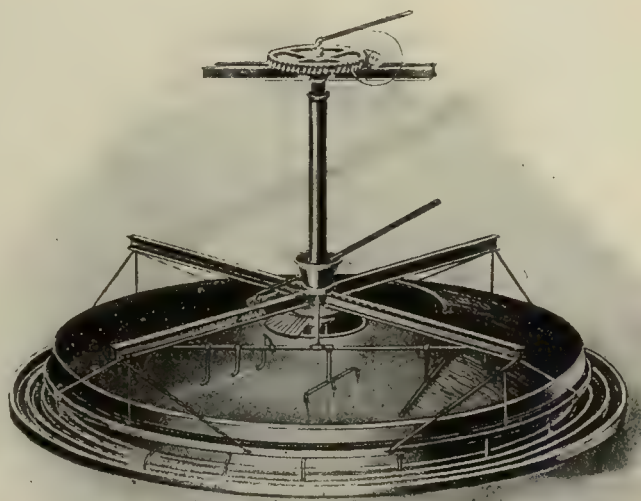


Abb. 30. Linkenbachherd.

3. Die elektromagnetische Aufbereitung.

Wo die Mittel der trockenen und nassen Aufbereitung nicht ausreichen bzw. erfolglos sind, müssen andere Methoden vielfach ergänzend mit angewandt werden. Dies ist stets der Fall, wenn die spezifischen Gewichte der in dem Haufwerk zu-

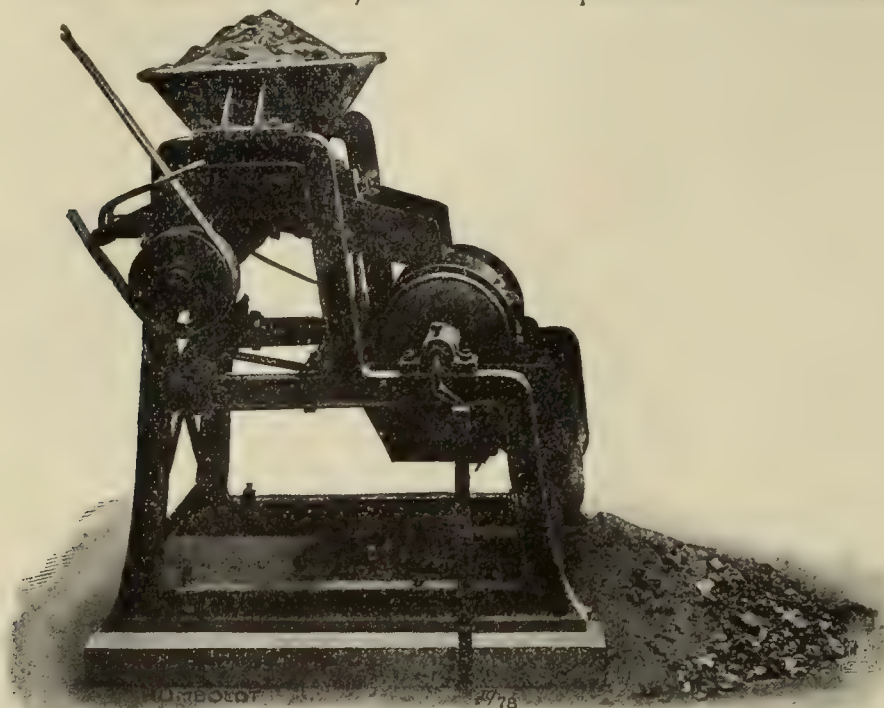


Abb. 31. Eisenseparator.

sammen vorkommenden Mineralien nahezu gleich sind. In vielen Fällen wird hier die elektromagnetische Aufbereitung von Erfolg sein. Diese kann wiederum trocken oder naß erfolgen. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf dem verschiedenen Verhalten magnetisch erregbarer Körper unter dem Einfluß magnetischer Felder. Es werden sowohl die paramagnetischen Mineralien von den

diamagnetischen geschieden als auch die stärker leitenden von den schwächer leitenden. Magnetische Eigenschaften haben alle Erze mit einem Eisen-, Titan-, Wolfram-, Nickel-, Kobalt- oder Mangangehalt, ferner sulfidische und oxydische Kupfererze und die schwarzen Zinkblenden. Unmagnetisch hingegen sind die Blei-

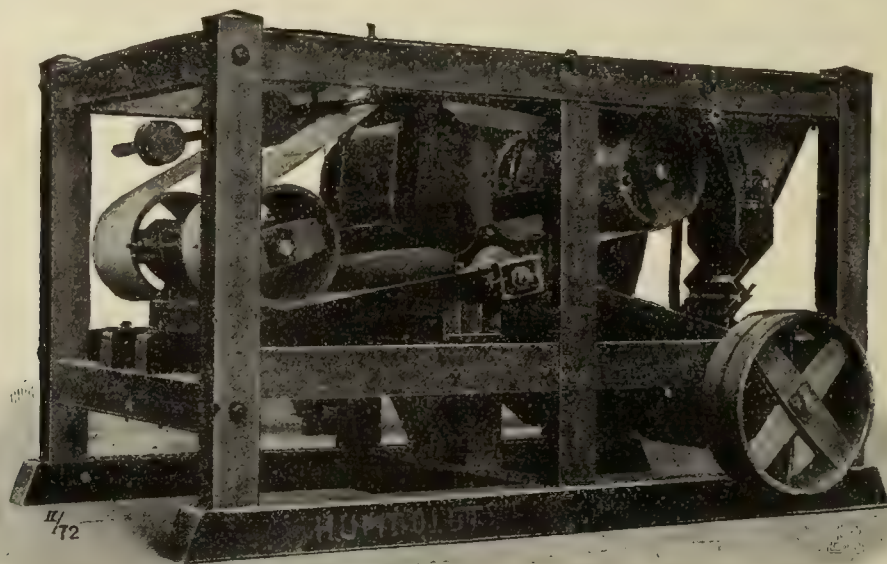


Abb. 32. Band-Separator Type VI.

und Silbererze, Zinnstein, die Wismuterze und andere Blenden. Von den tauben Gesteinen sind alle eisen- und manganhaltigen Silicate, Phosphate und Carbonate magnetisch, wohingegen Quarz, Flußspat, Schwerspat, Kalkspat und eisenfreier Dolomit unmagnetisch sind. Durch Erwärmen, schwaches Rösten u. s. w. läßt sich vielfach eine Steigerung der magnetischen Erregbarkeit erzielen. Das zu trennende

Gut muß auf eine gleichmäßige Korngröße von etwa 1 mm gebracht werden, wenn die Scheidung günstig ausfallen soll.

Die Verschiedenheit der Konstruktionen der einzelnen Apparate beruht in erster Linie auf der Form und Anordnung der Elektromagnete zueinander sowie der Methode, nach welcher das Gut durch das magnetische Kraftlinienfeld geführt wird. Meist kommt das Gut jetzt gar nicht mehr mit den Polen der Elektromagnete in Berührung. Insbesondere sind die Walzenseparatorn von den Bandseparatoren zu unterscheiden. Bei den ersteren wird das Gut an magnetisierte, sich drehende Walzen geführt, fällt als unmagnetisches senkrecht nach unten, während es als magnetisches ein Stück mitgenommen wird und erst dort, wo es aus dem Bereiche der Magnete herauskommt, abfällt. Bei den Bandseparatoren wird es auf Bändern zwischen den Magnetpolen durchgeführt und fällt entweder direkt je nach seinen magnetischen Eigenschaften in nebeneinanderliegende Sammelbehälter oder wird durch Querbänder seitlich aus dem Magnetfeld herausgeführt und fällt dann ab. Einige besonders verbreitete Apparate der Firmen KRUPP und HUMBOLDT zeigen die Abb. 31–34.

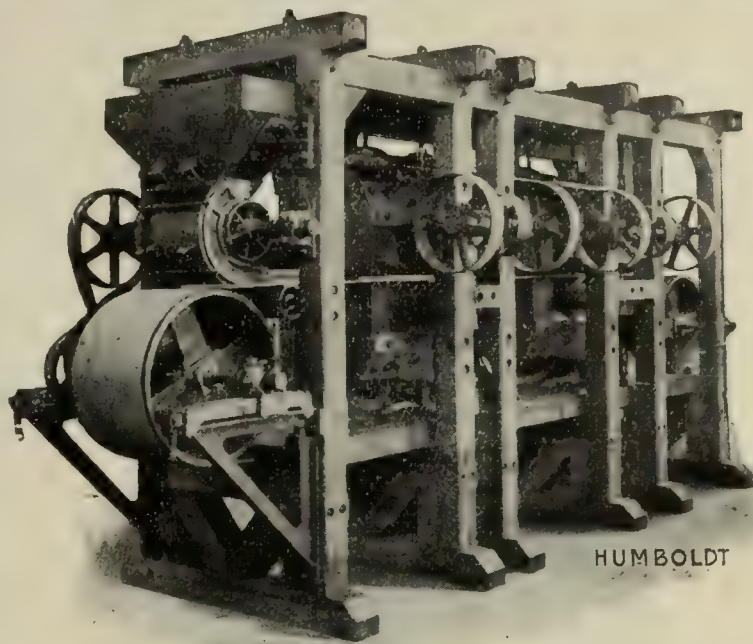


Abb. 33. Kreuzbandseparator II c.

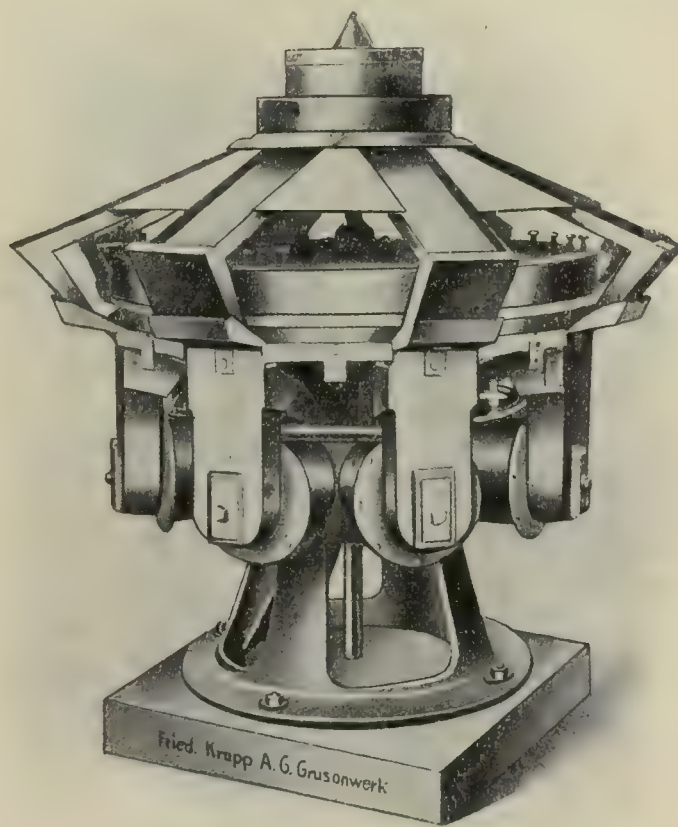


Abb. 34. ULRICH-Naßseparator mit 8 Polen.

4. Die chemische Aufbereitung.

Die chemisch wirksamen Methoden der Aufbereitung berühren vielfach die Gebiete der chemischen Industrie und der Hüttenkunde derart, daß eine scharfe Trennung dieser verschiedenen Wissenszweige ausgeschlossen ist. In der Regel werden die Prozesse der Röstung, der Amalgamation, der Chloration und der Cyanidlaugerei hierher gerechnet.

a) Die Röstung.

Unter Rösten oder Brennen versteht man die Erhitzung der Erze unter Luftzutritt. Der Vorgang vollzieht sich in besonderen Öfen, die das Gut in der

Regel selbsttätig mittels sich drehender Rührarme ständig umlegen und vorwärts bewegen. Je nach dem Zweck, welcher mit dem Rösten erreicht werden soll, sind verschiedene Arten zu unterscheiden. Ist beabsichtigt, durch das Rösten flüchtige Bestandteile wie Schwefel, Antimon, Arsen u. s. w. auszutreiben und die Metalle in Metalloxyde überzuführen, so spricht man von oxydierender Röstung. Bezweckt man die Überführung gewisser Metalle, welche in Legierungen oder in Sauerstoffsalzen enthalten sind, in Chlormetalle mit Hilfe von Chlorverbindungen, so nennt man diese Art chlorierende Röstung. Die Röstung kann ferner eine Steigerung der magnetischen Erregbarkeit, z. B. bei Schwefelkies, sowie eine Auflockerung des Gefüges hervorrufen.

b) Die Amalgamation.

Die Bindung der Metalle, insbesondere des Goldes, an Quecksilber oder die Amalgamation ist wohl die wichtigste chemisch wirksame Aufbereitungsmethode. Das Gold kommt seltener vererzt, meist gediegen vor, u. zw. fast immer im Quarz, manchmal auch im Schwefelkies. Entweder findet man es auf den Gängen und

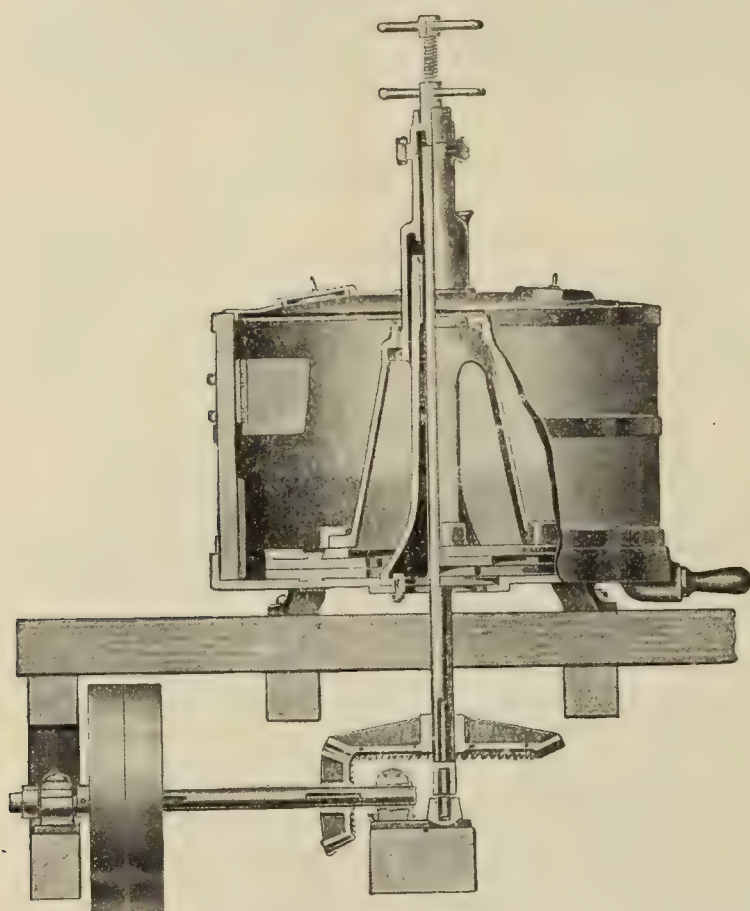


Abb. 35. Amalgamierpfanne.

Lagern dieser Gesteine und Erze oder auch in sog. Seifen, d. h. losen Ablagerungen von Geröllen, welche durch die Verwitterung der ursprünglichen Lagerstätte entstanden sind. Das Freigold ist lose in die Lagerstätte eingebettet, während alles übrige Gold in das Gestein oder Erz eingesprengt ist. Freigold ist stets mit Kupfer, Silber und anderen Metallen legiert und kann verhältnismäßig leicht durch Amalgamation gewonnen werden. Die Erze, welche Gold fein eingesprengt enthalten, müssen zuerst ausreichend zerkleinert werden, z. B. in Pochwerken oder Mühlen, und können erst dann amalgamiert werden.

Die Amalgamation wird verschieden ausgeführt, je nachdem ob es sich um ärmere oder reichere Erze handelt. Die ärmeren werden erstmalig in dem Pochtroge der

Pochwerke mit amalgamierten Kupferblechen in Verbindung gebracht. Außerdem werden je nach dem Goldgehalt der Erze stündlich bis zu 30 g Quecksilber dem Pochtroge zugeführt. Da jedoch immer noch Gold mit dem Trübestrom den Pochtroge verläßt, so ist ein sog. Vorherd an das Austragssieb angeschlossen, der mit amalgamierten Kupferplatten belegt ist (s. Abb. 16). In breitem, dünnem Strahle fließt nun die Trübe über die Herdplatten hinweg, auf welchem Wege ihr das letzte Gold entzogen wird. Die reinen oder galvanisch versilberten Kupferplatten sind auf einem Gerüst aus Pitchpineholz befestigt, dessen Neigung verstellbar ist und dessen Länge etwa zwischen 2500–4100 mm schwankt. Die Amalgamierung

dieser Platten erfolgt durch Verreiben von natriumamalgamhaltigem Quecksilber. Bevor sich bei neu in Betrieb genommenen versilberten Platten die zu einem guten Erfolg nötige Schicht von Goldamalgam gebildet hat, müssen die Platten stets blank gehalten und dunkle Stellen mechanisch oder mit Schwefelsäure entfernt werden. Ein unreiner Überzug der gewöhnlichen Kupferplatten kann durch Cyankalium entfernt werden. Die Dicke der Platten beträgt etwa $1,5\text{ mm}$. Am unteren Herdende nimmt den Trübestrom eine sog. Quecksilberfalle auf. Dies ist ein mit Kupferblechen ausgekleideter Trog, in dem drei eiserne Querwände die Trübe zwingen auf- und abzustei-gen, ehe sie in das Ableitungsrohr gelangen kann, so daß hier das mitgerissene Amalgam und Quecksilber zurückbleibt.

Die Pochtrübe kann aber auch sog. Schalen- oder Quickmühlen zugeführt werden, die man auch kurz Amalgamatoren nennt. Diese amalgamieren entweder nur oder sie zerkleinern auch gleichzeitig. Zu den letzteren gehört z. B. die Amalgamiermühle von CRAWFORD, in welcher schwere Kugeln das Mahlgut zerkleinern, woraufhin das Gold in ein tiefergelegenes Quecksilberbad fällt, während das Taube im Wasser aus dem Amalgamator aufsteigt und abfließt. Der Amalgamator von LÁSZLÓ ist ein Beispiel für eine Quickmühle, welche nur amalgamiert. Auf einen mit zwei konzentrischen Ringen versehenen Teller wird eine $10\text{--}15\text{ mm}$ dicke Quecksilberschicht aufgetragen. Ein entsprechend der Tellerform gefalteter Läufer wird durch eine Vertikalwelle in Umdrehung versetzt und bringt mit radial gestellten Rührblechen die eingetragene Trübe mit dem Quecksilber in innige Berührung. Da die Trübe zum Austrag hin die erwähnten konzentrischen Ringe übersteigen muß, wozu die schwereren Goldteilchen nicht in der Lage sind, bleiben letztere auf dem Teller zurück und werden amalgamiert. Den gleichen Zwecken dienen die Amalgamierpfannen (Abb. 35), in denen gleichfalls ein Läufer in Drehbewegung versetzt wird, welcher mit seinen Flügelblechen eine innige Berührung der Trübe mit dem Quecksilber ermöglichen soll. Diese Pfannen werden mit Holz- oder schmiedeeisernem Mantel und einfachem gußeisernen Boden oder auch mit Doppelboden zum Heizen gebaut.

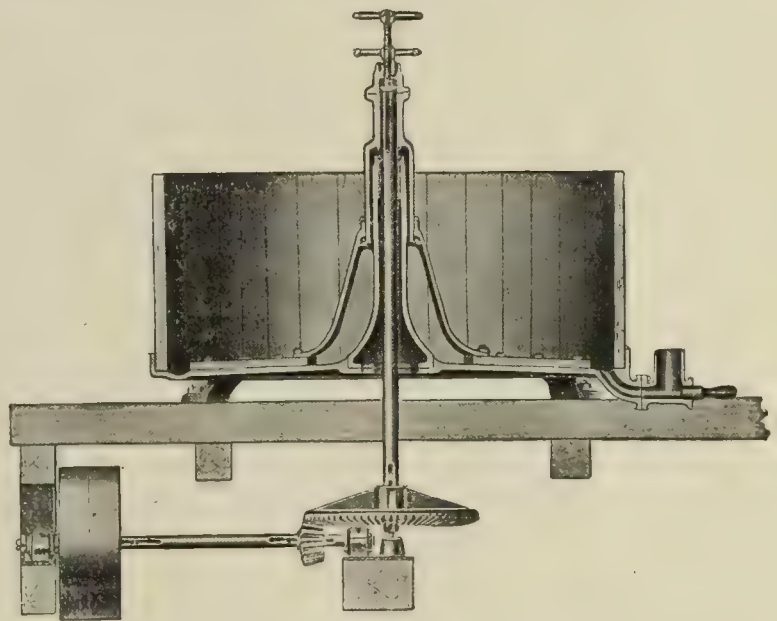


Abb. 36. Waschpfanne (Settlers).

Schließlich gelangen noch Amalgamiertrommeln zur Verwendung, wie z. B. diejenigen von COOK. Diese ca. 12 m langen Trommeln sind im Innern mit spiralig verlaufenden Rippen versehen, welche das Haufwerk allmählich von der Eintragseite zum Austrag schaffen. Das erste Drittel enthält amalgamierte Kupferplatten, von denen der größte Teil des Goldes aufgefangen wird. Im zweiten Drittel ist noch ausreichend Quecksilber vom ersten, so daß es genügt, das noch vorhandene Freigold festzuhalten. An die Trommel werden dann noch amalgamierte Herdplatten und Quecksilbertröge angeschlossen. Die Trommel wird durch Riemen- und Zahnradübertragung in Drehung versetzt.

Nachdem nun durch irgendwelche der vorhin besprochenen Vorrichtungen das Gold amalgamiert worden ist, muß das Amalgam diesen Apparaten entnommen werden. Das kleine Säubern wird je nach den Betriebsbedingungen täglich oder 2–3mal wöchentlich vorgenommen. Es besteht darin, daß die Kupferplatten der Herde und der Pochtröge mit Bürsten oder Spateln abgekratzt werden. Das große Säubern hingegen geschieht, wenn ein Einwechseln von Pochschuhen, Tischbelegen u. s. w. erforderlich wird, und besteht in einem vollständigen Auseinandernehmen der Pochtröge und sonstigen Amalgamiereinrichtungen und einer sorgfältigen Reinigung aller Teile. Das so gewonnene Amalgam wird alsdann in Waschpfannen (Abb. 36) (Settlers) unter Zuführung von Wasser gereinigt. Eine solche Waschpfanne ist ähnlich wie eine Amalgamationspfanne eingerichtet, nur daß der Läufer aus Holz besteht. Nach etwa dreistündigem Drehen nimmt man das Amalgam heraus und bringt es in einen verschließbaren Amalgamseimer, d. h. einen spitzen Segeltuchsack, der an einem eisernen Ring in einem gußeisernen Gefäß aufgehängt ist. Das durchlaufende Quecksilber wird mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt und dann wieder verwendet. Das zurückbleibende Amalgam gelangt in kleinen gußeisernen Trögen in einen Destillationsofen und wird hier erhitzt, so daß das Quecksilber verdampft. Die Dämpfe verdichten sich in einem anschließenden, durch Wasser gekühlten Röhrenkondensator wieder zu Quecksilber, welches dann gesammelt wird.

c) Die Chloration.

Für goldhaltige Erze, welche frei von Eisen, Zink, Blei und Antimon sind, kann Chlor zweckmäßigerweise zur Extraktion des Goldes dienen. Das zerkleinerte und gesiebte Erz wird geröstet und dann in die sog. Chlorierungsfässer geleitet, die innen verbleit sind. Im Innern befindet sich ein Holzrostsystern mit Asbestfilterplatten. Unter diesen Fässern stehen Sammelbottiche und Laugenfilter aus Asbest- und Quarzfällung. Vor den Filtern stehen Fällgefäße. Außerdem braucht man noch Entwicklungsgefäße für schweflige Säure und Schwefelwasserstoff. Nachdem man nun die Erzcharge in das Faß gefüllt hat, setzt man pro Tonne 600 *kg* Wasser sowie die Hälfte der notwendigen Chlorkalkmenge, ca. 5–9 *kg* pro Tonne Erz, und 5–12 *kg* Schwefelsäure von 66° *Bé.* zu. Als dann werden der Trommel minutlich 12 Umdrehungen erteilt. Nach 2–4 Stunden setzt man die zweite gleichgroße Menge von Chlorkalk und Schwefelsäure zu und dreht noch einmal ebenso lange. Nun wird Wasser mit 3 *Atm.* Druck in das Faß, die Goldlösung in die Filter und aus diesen in die Fällgefäße gedrückt. Hier setzt man dann zur Reduktion des Chlorüberschusses schweflige Säure zu und fällt dann die Lösung mit Schwefelwasserstoff. Weiterhin drückt man nun den Gesamtinhalt der Gefäße in hölzerne Filterpressen, welche das Gold zurückhalten. In Eisenblechtrögen trocknen die Filtertücher mit ihrem Inhalt, werden in einen Muffelofen geschoben, wo der Schwefel abröstet und das Tuch verbrennt, dann wird nach Zusatz von Soda, Borax und Salpeter in Graphittiegeln geschmolzen und das so erhaltene Metall schließlich in Formen gegossen. Auch kann das Erz im ruhenden Zustande mit Chlor entwickelnden wässrigen und sauren Lösungen behandelt werden.

d) Die Cyanidlaugerei.

Eine Cyankaliumlösung ist ein vorzügliches Mittel zur Lösung von Gold in fein verteiltem Zustande. Unter dem Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs bildet sich alsdann Kaliumgoldcyanid. Aus der Cyanidlösung wird das Gold nach Mc ARTHUR

FORREST durch Zink als schwarzes Pulver gefällt. Eine Beschreibung dieses, heute für die Goldgewinnung wichtigsten Prozesses dürfte jedoch hier zu weit führen und zu sehr in das Gebiet der Hüttentechnik eingreifen (s. Gold).

5. Die Schwimmverfahren.

Bei den Schwimm- oder Flotationsverfahren soll eine Trennung der zusammen vorkommenden Mineralien durch das verschiedene Schwimmvermögen der feinen Mineralteilchen erzielt werden. Ein Faktor, welcher das Schwimmvermögen der Mineralien im wesentlichen bedingt, ist die Beschaffenheit der Oberfläche, je nach-

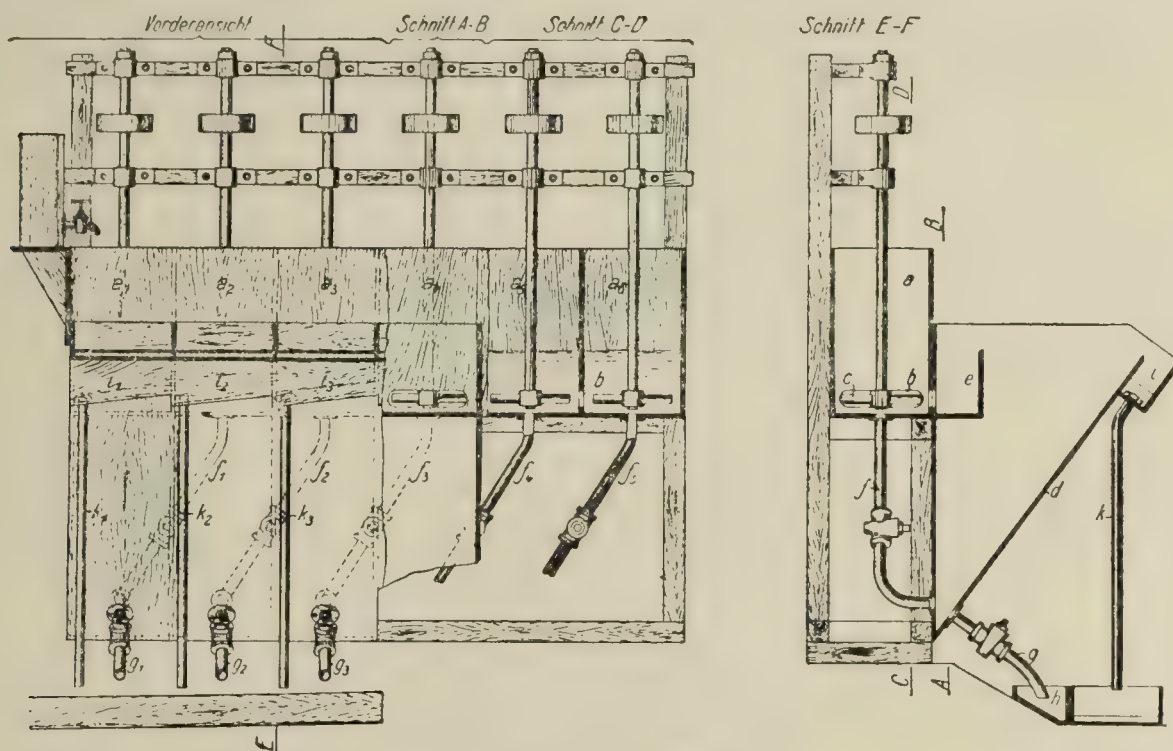


Abb. 37 und 38.

dem sie metallglänzend und glatt oder von muscheligen Bruch und rauh ist. Es gibt zurzeit schon eine große Menge von Schwimmverfahren, die auf den verschiedensten Grundsätzen aufgebaut sind. Hiervon sind erwähnenswert das Verfahren von HUMBOLDT, welches auf dem natürlichen Auftrieb gewisser Mineralien in Flüssigkeiten von höherem spez. Gew. beruht. Der Auftrieb kann jedoch

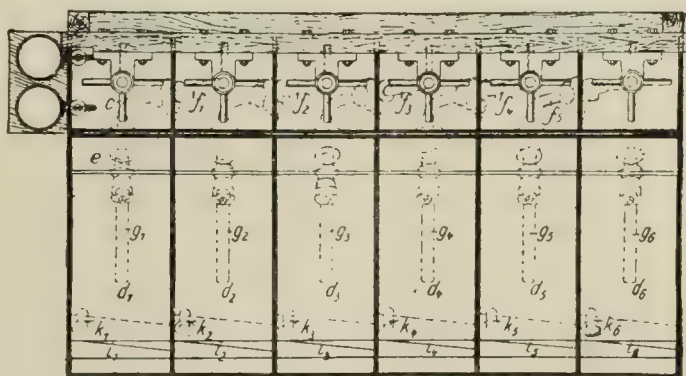


Abb. 39.

verstärkt werden durch Entwicklung von Gasen in der Flüssigkeit. Auch durch die Adhäsion an Ölen wird das Aufsteigen und Schwimmen gewisser Mineralien erleichtert sowie durch Luftverdünnung. Besonders günstige Ergebnisse scheinen jedoch die mit Emulsionsschäumen arbeitenden Verfahren aufzuweisen. Mit Öl und im luftverdünnten Raume arbeitet das Elmoreverfahren, welches in Australien und in Amerika vielfach in Verwendung steht. Die Emulsionsverfahren sind der MINERALS SEPARATION LTD. patentiert und sollen sich vielfach schon sehr gut bewährt haben. Dieses letztere Verfahren beruht darauf, daß ganz geringe Mengen irgendeines Öles oder sonstigen Kohlenwasserstoffes mit Wasser, Luft, Erz und Säure in solchen Mengen innig durchgemengt wird, daß die Scheideflüssigkeit eben angesäuert ist und sich, sobald die Flüssigkeit zur Ruhe kommt,

an ihrer Oberfläche ein seifenähnlicher Emulsionsschaum bildet. Schaumblasen besitzen nun eine bedeutend höhere Oberflächenspannung als glatte Flüssigkeitsflächen irgendwelcher Art. In diesem Schaum sind alle metallischen Erzteilchen eingeschlossen. Die die Auftrieb-Schwimmverfahren kennzeichnenden Ölkugeln mit anhaftenden Erzteilchen treten bei diesem Verfahren nicht auf. Die hierzu erforderliche Apparatur ist außerordentlich einfach und besteht vorwiegend aus Holz, abgesehen von Transmissionen, Rührwerken und Rohrleitungen.

Ein solcher Apparat (Abb. 37, 38 und 39) besteht aus einer Anzahl parallelepipedischer Behälter $a_1 - a_6$, die dicht nebeneinander liegen und durch schmale Schlitzte b miteinander in Verbindung stehen. In diesen Behältern steht demnach der Wasserspiegel allenthalben gleich hoch. Von einer gemeinsamen Welle werden Rührwerke angetrieben, welche in die Behälter hineinragen. Vor dem Mischbehälter sind Spitzkästen $d_1 - d_6$ angeordnet, die durch Schlitzte mit den ersteren Behältern in Verbindung stehen. Vor diesen Schlitzten liegt eine kleine Rinne e , um die Erztrübe, welche durch die Rührwerke aus den parallelepipedischen Behältern herausgedrängt wird, ruhig zum Wasserspiegel im Spitzkasten aufsteigen zu lassen, damit sich der Erzschaum an der Oberfläche ansammeln kann. Im untersten Teile der Spitzkästen sind Steigrohre angeschlossen ($f_1 - f_5$), welche im nebenliegenden Mischbehälter dicht unter dem Rührwerke münden. Infolgedessen saugt das Rührwerk die im Spitzkasten abgesetzten Teilchen an und befördert sie in seinen Mischbehälter. Der Arbeitsvorgang ist folgender: Vor Inbetriebnahme des Apparates werden alle Mischbehälter und Spitzkästen mit Wasser von der erforderlichen Temperatur angefüllt. Alsdann stellt man die Ventile des Öl- und Säurebehälters ein und führt die feinerzkleinerten Erze zu. Die Erztrübe fließt aus dem Mischbehälter a_1 in den Spitzkasten d_1 ; es bildet sich der erste Erzschaum, der vorn in der Rinne i ausgetragen wird. Das zu Boden sinkende Produkt steigt in den zweiten Rührbehälter a_2 , fließt nach d_2 , und so wiederholt sich der Vorgang. Das Niederschlagsprodukt des letzten Spitzkastens bilden reine Berge, welche dauernd durch das Rohr g_6 abgelassen werden, während sich das umfließende Wasser in einem Klärbottich h sammelt und dann wieder verwendet werden kann. Die Sammelrinnen $i_1 - i_6$ für die Konzentrate sind einzeln mit Abflußrohren k ausgestattet, um ev. verschiedenhaltige Produkte getrennt auffangen zu können. Die Konzentrate werden alsdann auf Stoß- oder Schüttelherden weiter verarbeitet.

Die Schwimmverfahren können vor allen Dingen eine Trennung von Mineralien mit angenähert gleichen spezifischen Gewichten erzielen, z. B. Zinkblende von Eisenspat oder Baryt.

6. Der Reibungsprozeß.

Dieses von dem Ingenieur WITT vorgeschlagene Verfahren beruht auf der verschiedenen Druck- und Scherfestigkeit der Mineralien, die von der Härte, Spaltbarkeit und Dehnbarkeit abhängen. Die Zerkleinerung der Mineralien soll nur bis zur Freilegung des minder festen Minerals erfolgen. Dann werden die Körner in einer langsam rotierenden Trommel dem Reibungsverfahren unterworfen. Zu diesem Zwecke setzt er Drehspäne oder Granalien aus Eisen und Wasser zu. Die Härte dieses Reibungsstoffes liegt zwischen der der harten und der weichen Teile der Mineralkörner. Das härtere Mineral bleibt nun in gröberen Stücken zurück, während das weichere vom Wasser fortgeführt wird. Die weitere Trennung erfolgt dann auf Sieben, Setzmaschinen oder in Spitzkästen. Das Eisen wird auf magnetischem Wege wieder entfernt. Auf diese Weise lassen sich z. B. trennen Quarz von Kupferkies,

Bleiglanz, Buntkupferkies oder Molybdänglanz, Schwefelkies von Kupferkies oder Zinkblende u. a. m.

7. Die Luft- oder Windseparation.

Dieses Verfahren kommt nur sehr selten zur Verwendung. In der Regel wird der bei der Zerkleinerung und beim Sieben sich bildende Staub durch sog. Zyklone aufgefangen. Ein Zyklon ist ein im oberen Teile zylindrisches, nach unten trichterförmig auslaufendes Metallgefäß, welches durch einen Deckel verschlossen wird, durch den ein Rohrstutzen geht. Die mit Staub erfüllte Luft wird in tangentialer Richtung in den Apparat eingeführt. Infolge der kreisenden Bewegung wird der Staub durch die Zentrifugalkraft an den Gefäßumfang gedrückt und fällt nach unten, während die staubfreie Luft durch das Deckelrohr entweicht.

8. Die Zentrifugalaufbereitung.

Die Aufbereitung auf Grund der Zentrifugalkraft erfolgt in Schleuderapparaten, welche aus einem schnellaufenden Schleuderteller bestehen, der von ringförmigen Rinnen umgeben wird. Man kann nun entweder zuerst das Gut sieben, dann erhält man in den entferntesten Ringgefäßen beim Schleudern das schwerste Korn, oder man schleudert erst und siebt darauf, dann erhält man im Siebfeinen das schwere und im Siebgroben das leichtere Gut. Solche Apparate verwendet man z. B. vereinzelt zur Trockenaufbereitung von goldhaltigen Sanden. Der PAPE-HENNEBERG-Apparat ist hierzu benutzt worden.

9. Hilfsapparate.

In den Aufbereitungsanlagen werden außer den bisher besprochenen Maschinen noch mancherlei Hilfsapparate benötigt. Das Entleeren der vom Schacht kommenden vollen Wagen erfolgt in der Regel durch Wipper, welche als Kreiselwipper (Abb. 40) um eine Längsachse oder als Kopfwipper um eine kurze Achse gedreht werden. Zur Verladung der Produkte dienen Transportbänder oder Verladetaschen. Becherwerke, Schöpfräder und Zentrifugalpumpen heben die Mineralien auf einen höher gelegenen Apparat. Dem gleichen Zwecke können auch Aufzüge dienen. Transportschnecken und Förderrinnen bewegen das Gut in horizontaler Richtung. Zur Wasserhebung dienen Kolben- und Zentrifugalpumpen. Schließlich müssen Heizungs- und Beleuchtungseinrichtungen vorgesehen sein. Der Gang der Aufbereitungsanlage wird durch ständige Probenahme vom Haufwerk und den Produkten der verschiedensten Apparate fortlaufend kontrolliert. Die Kraft wird von Dampfmaschinen oder Elektromotoren geliefert, welche in der Regel auf eine Hauptantriebswelle arbeiten, von der dann durch Riemenscheiben und Riemen die einzelnen Maschinen angetrieben werden.

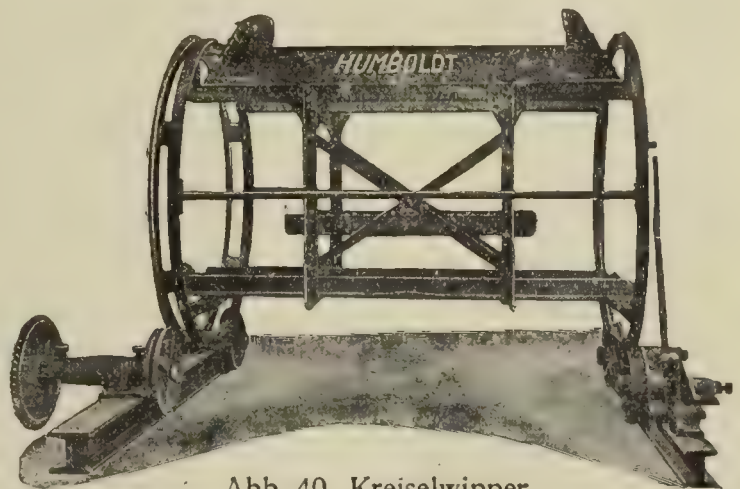


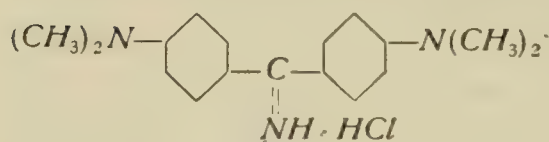
Abb. 40. Kreiselwipper.

O. Pütz.

Auracin G (Bayer) färbt ein rötliches Gelb auf Baumwolle und Seide.

Ristenpart.

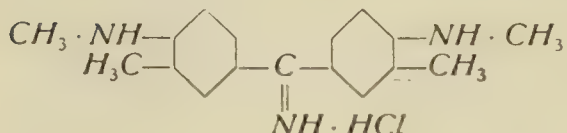
Auramin (*Agfa, BASF, Bayer, Geigy, Ciba, Leonhardt, M.L.B., Sandoz, t. Meer*)



ist das Chlorhydrat des Tetramethyldiaminobenzophenonimids, dargestellt nach *D. R. P.* 29060 [1884] (*BASF*) durch Erhitzen von Tetramethyldiaminobenzophenon mit Salmiak

und Chlorzink (je gleiche Teile) auf 150–160° (*Friedländer 1*, 99; Ausführungsbeispiel: *Möhlau-Bucherer* [1908] 167). Eine zweite Darstellungsweise nach *D. R. P.* 53614 [1889] (*Geigy*) führt Tetramethyldiaminodiphenylmethan durch Erhitzen mit Schwefel in Tetramethyldiaminothiobenzophenon und durch Durchleiten trockenen Ammoniakgases bei $\frac{1}{4}$ *Atm.* Druck durch die Schmelze und Steigern der Temperatur auf 180° in die Auraminbase über (*Friedländer 2*, 60). Basischer Diphenylmethanfarbstoff, schwefelgelbes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, dient zur Herstellung eines reinen lebhaften Gelbs von mäßiger Echtheit auf tannierter Baumwolle und Seide im Färben und Drucken. In der Bunttätze ist es gegen Hydrosulfit NF beständig. Als eiertötendes Mittel in der Medizin unter der Bezeichnung „Pyoktaninum aureum“ der Firma *Merck* gebraucht. Über 70° zersetzt sich der Färbstoff unter Rückbildung seiner Komponenten Tetramethyldiaminobenzophenon und Ammoniak.

Auramin G (*BASF, Ciba, Geigy*), basischer Diphenylmethanfarbstoff, dar-

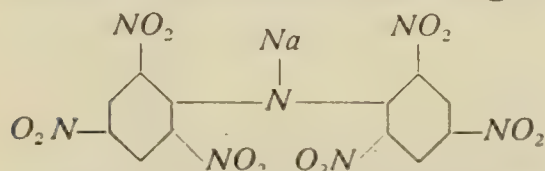


gestellt nach *D. R. P.* 67478 [1892] (*BASF*) durch Erhitzen von symmetrischem Dimethyldiaminodiphenylmethan (aus Monomethyl-o-toluidin und Formaldehyd) mit Schwefel und Ammoniak. Noch

grünstichigeres Gelb als das vorige bei gleichen Färb- und Echtheitseigenschaften.

Ristenpart.

Aurantia ist das Ammonium- oder Natriumsalz des Hexanitrodiphenylamins und entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylamin (*B. 7*, 1399 [1874]



und *9*, 1245 [1876]) (*Möhlau-Bucherer* 110), oder zweckmäßiger durch Nitrierung von 2, 4, 4'-Trinitrodiphenylamin. Orangegelbes Pulver, verpufft beim Erhitzen, bewirkt in Lösung bei

manchen Personen Hautausschläge; gehört zu den sauren Nitrofarbstoffen, wird aber ganz selten, höchstens für Leder und Seide verwendet und eigentlich nur in der Photographie als Lichtfilter gebraucht.

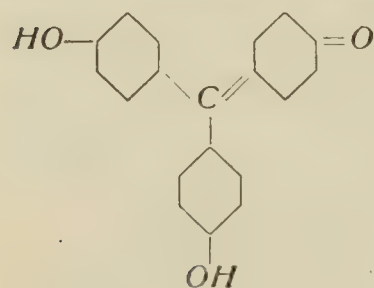
Ristenpart.

Aurantiazeenöle s. Riechstoffe.

Aureol ist ein Haarfärbemittel, bestehend aus 1 % Metol, 0,3 % p-Aminophenolchlorhydrat, 0,6 % p-Aminodiphenylamin in 50 % igem Spiritus mit 1½ % Natriumsulfit. Wird vor dem Gebrauch mit 3 % igem H_2O_2 vermischt. Veraltet.

Zernik.

Aurin (*Griesheim*) ist ein Gemenge von p-Rosolsäure $C_{19}H_{14}O_3$, deren Oxydationsprodukt $C_{19}H_{16}O_6$, Methyl-rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ und Pseudorosolsäure $C_{20}H_{16}O_4$ und entsteht durch Erhitzen von 1 T. Phenol mit ½ T. Schwefelsäure 66° *Bé.* und 0,6 T. Oxalsäure auf 120–130°. (Bereits 1834 von RUNGE erfunden; *P. A.* **31**, 65, 512).



Gelbbraune Stücke, in Wasser unlöslich, in Alkohol mit goldgelber Farbe löslich; dient zur Herstellung von Spritlacken und in der Photographie. Das Natriumsalz kommt unter der Bezeichnung gelbes Corallin in Form metallisch grünglänzender Bruchstücke in den Handel, ist in Wasser und Alkohol mit fuchsinroter Farbe löslich und dient zur Herstellung roter Lacke für Tapeten und Buntpapier.

Aurin R (*Griesheim*) entsteht aus dem vorigen durch Einwirkung von Ammoniak (*Schultz*, 2 Aufl., 2, 515) und ist ein Übergangsprodukt von der p-Rosolsäure zum p-Rosanilin. Rotbraunes Pulver, in Wasser schwer, in Alkohol mit rotbrauner Farbe löslich, kommt auch als rotes Corallin in den Handel und dient zur Herstellung von Farblacken. *Ristenpart.*

Aurochin, p-Aminobenzoesäurechininester, minder bitter und den Magen weniger belästigend als die gebräuchlichen Chininsalze, wurde an deren Stelle 1911 in einer um 25 % höheren Dosis empfohlen, ohne Beachtung zu finden. *Zernik.*

Auronalfarbstoffe (*t. Meer*) sind Schwefelfarbstoffe, die durch Zusammenschmelzen bei höheren Temperaturen oder durch Verkochen von nitrierten Aminen und Phenolen, Aminophenolen, Diphenylaminderivaten und ähnlichen Körpern mit Schwefel oder Schwefelnatrium oder beiden zusammen erhalten werden. Sie kommen in den Handel in Form von Pulvern, Pasten oder dicken Lösungen, sind aber nur dann in Wasser löslich, wenn sie gleichzeitig freies Schwefelalkali enthalten. Über ihre Konstitution läßt sich nur vermuten, daß die gelben und braunen Thiazol-, die blauen und schwarzen Thiazinabkömmlinge sind. Sie sind auf Grund ihres großen Moleküls kolloider Natur und färben danach die Baumwolle „substantiv“, d. h. ohne Beize an. Andererseits rückt sie ihr Verhalten, erst durch Zusatz eines Reduktionsmittels, wie Schwefelnatrium, Hydrosulfit und Glucose, und Alkali in Lösung zu gehen, sich zu „verküpen“, in nächste Nähe der Küpenfarbstoffe. Es wird aber fast ausschließlich Schwefelnatrium zum Lösen und Färben verwendet. Da dieses Kupfer angreift, so löst und färbt man in Gefäßen aus Holz, Eisen, Hartblei und Nickel.

Durch Nachbehandeln mit Metallsalzen, insbesondere Chrom- und Kupfersalzen, wird die Echtheit oft verbessert unter Verschiebung des Farbtones. Chromate erhöhen die Lebhaftigkeit der Farbe, ohne die Echtheit wesentlich zu verbessern. Kupferchromnachbehandlung trübt den Ton, erhöht aber die Lichtechtheit bedeutend. Nachoxydieren mit Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd und Natriumperborat ist nur bei den blauen Marken beliebt, um die Farbe lebhafter zu gestalten. Lebhafter wird die Färbung auch durch Überfärben mit basischen Farbstoffen, für die die Schwefelfarbstoffe als starke Beizen wirken. Die Überfärbung wird aus letzterem Grunde leicht unegal und, wo dies vermieden werden soll, greift man zu den substantiven Farbstoffen. Die Schwefelfarben sind nicht chlorecht, können daher mit Chlorat geätzt werden. Da sie andererseits gegen Hydrosulfit beständig sind, so lassen sich Buntätzdrucke damit erzeugen. Sie selbst lassen sich, besonders in Form der Druckpasten, sowohl ätzalkalisch wie sodaalkalisch drucken und fixieren sich in luftfreiem, nicht zu feuchtem Dampf bei 100° in einer halben bis drei Minuten.

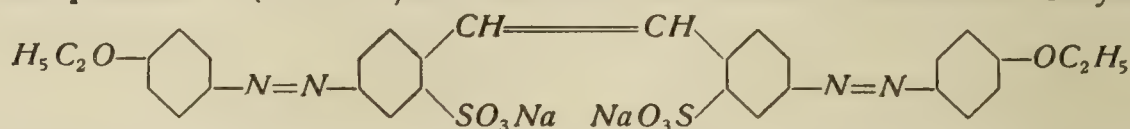
Im Handel sind folgende Marken:

Auronalblau 2B, BG, D, R; -braun BG, NT, RN, RO; -druckblau I und II; -druckbraun I; -druckgelb I; -druckgrün I, in Paste; -druckschwarzpaste N, N5G, NB, GG extra (*D. R. P.* 193349, *Friedländer* 9, 473); Auronalgelb 3G, GR; -grün 2B, G, TG, T; -orange R, 2R; -schwarz, dargestellt nach *D. R. P.* 98437 [1896] und 127835 [1899] durch Verkochen von 1, 2, 4-Dinitrophenol mit Natriumpolysulfid (*Friedländer* 5, 459 und 6, 738; *Möhlau-Bucherer* 272, *D. R. P.* 208377 u. 218517). Im Handel sind hauptsächlich die Marken D, 3G, 4G, NG, N5G, N2R. Die Marke 5GL extra (1913) ist leicht löslich und braucht wenig Schwefelnatrium.

Auronalschwarz N wird nach *D. R. P.* 208377 [1905] dargestellt durch Erhitzen von Dinitrophenolnatrium mit Schwefel und Schwefelnatrium in geringerer Menge, nämlich nur 1,3–1,5 *Mol.* auf 1 *Mol.* Dinitrophenol (*Friedländer* 9, 470). Die Marke B, 2B wird dargestellt nach *D. R. P.* 140610, 144119 und 147635 [1900/01] durch Verschmelzen von Dinitro-p-aminodiphenylamin (aus Dinitrochlorbenzol und p-Phenylendiamin) mit Natriumpolysulfid bei Gegenwart von Glycerin (*Friedländer* 6, 1320; 7, 492, 494).

Auronalschwarzbraun D2G, 1914, ist ausgiebig, leicht löslich und dient für ziemlich lichtechte Khaki- und Modetöne. Ristenpart.

Aurophenin O (*M. L. B.*) ist das 1886 von BENDER erfundene Chrysophenin,



ein substantiver Disazofarbstoff, dargestellt durch Äthylierung von Brillantgelb nach *D. R. P.* 42466 (1886). Einer der licht-, chlor-, reib- und alkali-echtesten gelben Farbstoffe (*Friedländer* 2, 354) auf Baumwolle. In neutralem Bade mit Kochsalz gefärbt. Findet auch für Wolle und Seide Verwendung. Ristenpart.

Aurophosphin G, 4G, GK (*Agfa*), basische Acridinfarbstoffe von rötlich-gelbem Ton, hauptsächlich in der Lederfärberei verwendet. Ristenpart.

Ausbleichverfahren s. Photographie in natürlichen Farben.

Auslaugapparate s. Extraktionsapparate.

Autan s. Desinfektion. Zernik.

Autochromfarbstoffe (*M. L. B.*) sind eine Reihe von neueren Produkten, die sich nach dem Autochromverfahren auf Wolle färben lassen. Man beschickt das Färbebad mit 20 *kg* Glaubersalz, 3–5 *kg* Essigsäure, 0,3–3 *kg* Chromkali und der nötigen Menge Farbstoff und geht mit der genetzten Ware (100 *kg*) bei 50° ein. Nach langsamem Antreiben kocht man dreiviertel Stunde und erschöpft das Bad nach weiterem Zusatz von 1–2 *kg* Ameisensäure durch dreiviertelstündiges Kochen. Die Farbstoffe sind so gut löslich, daß sie auf Apparaten gefärbt werden können. Man darf aber die Bäder nach dem Chromkalizusatz nicht zu lange stehen lassen. Die Färbungen sind gut wasch-, walk- und lichtecht. Einige können auch nach dem Nachchromierungsverfahren gefärbt werden, dagegen ist die Walkechtheit, wenn auf Chromsud gefärbt, nicht genügend. Hierhin gehören: Autochrombraun AG 1912, G, -gelb R, -grau G und -rot G, Autochromblau R (1912), 2R (1913) läßt sich nach allen drei Chromierungsmethoden und, da der Farbton durch Metalle nicht merklich geändert wird, auch auf Apparaten färben. Ristenpart.

Autochrom-Platte und -Verfahren (LUMIÈRE) s. Photographie in natürlichen Farben.

Autogene Metallbearbeitung. Sie ist eine Errungenschaft der letzten 10 Jahre, wenn auch die chemischen Grundlagen, auf denen sie sich aufbaut, schon lange Allgemeingut gewesen sind. Sie umfaßt zwei verschiedene Arbeitsverfahren. Das eine Verfahren, „die autogene Schweißung“, dient zur Verbindung zweier Teile; das andere Verfahren, „das autogene Schneiden“, besteht in dem Abtrennen von Teilen aus einem Ganzen.

Die Bezeichnung „autogen“ stammt nach KAUTNY¹ aus dem Französischen und wurde in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts für eine solche Bleilötung angewendet (*soudure autogène*), bei der die Verbindung hergestellt wird unter Einwirkung von Wärme durch das Zusammenfließen der Metallteile ohne Verwendung

¹ Handbuch der autogenen Metallbearbeitung.

irgend eines Fremdmetall. Die Ähnlichkeit einer solchen Bleischweißung, bei der schon durch mäßig warme kleine Stichflammen ein Erweichen und Zusammenfließen der Metallteile erreicht wurde, mit der Verbindung von Metallteilen durch Erhitzung in heißen Gebläseflammen bei der autogenen Schweißung hat dann den Namen zu einem Gattungsnamen für alle Bearbeitungsarten gemacht, bei denen eine Gassauerstoff-Stichflamme zum Verbinden oder Trennen von Metallteilen benutzt wird.

Autogenes Schweißen.

Das Wesen der autogenen Schweißung besteht darin, mittels einer Stichflamme von hoher Temperatur die zu verbindenden Kanten zweier metallischer Teile örtlich bis auf die Schmelztemperatur des Metalls zu erhitzen, so daß ein Ineinanderfließen stattfindet. Nach dem Erkalten soll dann ein einziger Körper entstanden sein, der an der Stelle der Vereinigung möglichst dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften besitzt wie seine Einzelteile.

Das scheinbar so einfache Verfahren wird dadurch erheblich erschwert, daß einmal die örtliche Erwärmung bis zur Schmelztemperatur schwierig ist, dann aber die Verbrennungsgase der Flamme leicht chemische Verbindungen mit den flüssigen Metallteilen eingehen, so daß nicht reine Metallteile zusammenfließen, sondern in der Schweißnaht noch chemische Verbindungen der Metalle sich ablagern, die die Festigkeit der Naht gefährden.



Schweißhaltung.

Abb. 41.

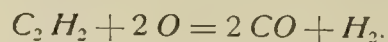
Die gleichartige örtliche Erwärmung an den zu verbindenden Kanten erfordert bei Metallteilen größerer Dicke das Anschrägen der Naht, die Ausbildung einer „Schweißhaltung“, damit das Material bis auf den Grund gleichmäßig erwärmt werden kann. Dieses Anschrägen der Kanten (Abb. 41), welches schon für Bleche von 3 mm aufwärts zu empfehlen ist, verlangt ein Auffüllen der Fuge durch fremdes Material. Dieses sog. Zusatzmaterial erhält die Form von kleinen Stäbchen, die vor die Schweißflamme gehalten werden, so daß entsprechend dem Bedarf der Auffüllung der Fuge Material von dem Stäbchen abtropfen kann. Das Material für diese Stäbchen wird so gewählt, daß es nach dem Erkalten möglichst dieselbe chemische Zusammensetzung wie die zusammengefügte Teile besitzt, wobei zu berücksichtigen ist, daß durch die Schmelzung manchmal das Zusatzmaterial verändert wird. So benutzt man z. B. zum Schweißen von Gußeisen Gußeisenstäbchen mit höherem Siliciumgehalt, weil ein Teil des Siliciums bei der Schmelzung verdampft bzw. verbrennt.

Als Bestandteile der Stichflamme, welche mit dem geschmolzenen Metall chemische Verbindungen eingehen, kommen besonders in Betracht Sauerstoff und Kohlenstoff. Der erstere kann zu einer lebhaften Oxydation, also zu einer Verbrennung des Metalls führen, während der Kohlenstoff sich im Schmelzbade zu lösen vermag, was gerade bei Eisenschweißungen zu recht unbequemen Veränderungen des Materials führen kann.

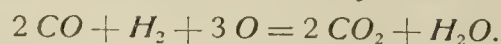
Für die autogene Schweißung werden folgende Gase benutzt, die im Sauerstoffstrom Stichflammen von hoher Temperatur erzeugen: Wasserstoff, Acetylen, Blaugas, Leuchtgas, Benzindämpfe.

Die Wasserstoff-Sauerstoffflamme. Bei der Verbrennung entsteht Wasserdampf, welcher bei der hohen Temperatur leicht oxydierend auf die geschmolzenen Metallteile einwirkt. Daher ist es gut, für autogene Schweißungen in der Flamme Wasserstoff im Überschuß zu haben.

Die Acetylen-Sauerstoffflamme. Man nimmt an, daß die Verbrennung in zwei Stufen erfolgt:



Das erzeugte Kohlenoxyd und der Wasserstoff verbinden sich alsdann mit weiterem Sauerstoff zu Wasser und Kohlendioxyd nach der Gleichung:



Die reduzierende Wirkung der Gase der ersten Gleichung verhindert die Oxydation der Metalle, daher scheint bei richtiger Leitung der Verbrennung die Acetylen-Sauerstoffflamme besonders dann für das autogene Schweißen geeignet, wenn die zu schmelzenden Metalle im flüssigen Zustand lebhaft zur Oxydation neigen. Bei unrichtiger Mischung der benutzten Gase kann jedoch in der Flamme ein Überschuß von Sauerstoff oder Kohlenstoff bestehen, welcher einer guten Schweißung unzuträglich ist. Es ist nun der überaus große Vorteil der Acetylen-Sauerstoffflamme,

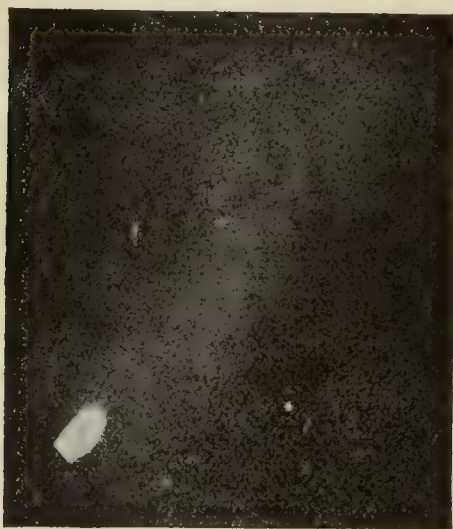


Abb. 42a. Normale Schweißflamme,
50 % Sauerstoff, 50 % Acetylen.

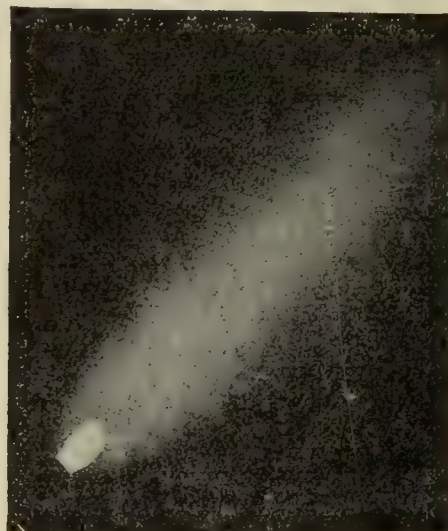


Abb. 42b.
52,6 % Sauerstoff, 47,4 % Acetylen.

daß das sachkundige Auge jede Änderung des richtigen Mischungsverhältnisses sofort in der Flamme selbst erkennt. Die Schweißflamme hat einen hellen, weißen paraboloidähnlichen Teil, welcher umgeben wird von einem lang ausgezogenen dunklen Mantel, der aus den farblosen Verbrennungsprodukten, Kohlensäure und Wasserdampf, besteht. Die normale Schweißflamme verlangt ein Mischungsverhältnis der freien Gase von 1:1. Schon recht geringe Änderungen, z. B. 2 % Sauerstoffüberschuß, machen sich sofort im Flammenbild bemerkbar (s. Abb. 42, *a* und *b*). Die Temperatur der Schweißflamme beträgt nach Versuchen von KURLBAUM 3000–3400°.

Die Blaugasflamme. Die Blaugasflamme führt dem Schmelzbade ebenfalls Kohlenstoff zu. Für die Schweißung von Gußeisen oder anderen kohlenstoffreichen Materialien kann daher die Verwendung derselben von Vorteil sein, während sie bei Eisen mit geringem Kohlenstoffgehalt, z. B. bei Flußeisen, dazu führen kann, daß spröde, harte Nähte durch Vermehrung des Kohlenstoffgehaltes entstehen.

Die Leuchtgasflamme führt gleichfalls Kohlenstoff zu. Die Temperatur der Flamme ist geringer als die der Blaugasflamme. Je niedriger die Temperatur ist, desto längere Zeit erfordert die Schmelzung, desto länger kann der Kohlenstoff auf die schmelzenden Metalle einwirken. Daher ist die Verwendung der Leuchtgasflamme bei allen Metallen, bei denen die Zuführung von Kohlenstoff nicht erwünscht ist, zu vermeiden.

Benzin- oder Benzolflamme. Die Temperatur der Flamme beträgt nach KAUTNY etwa 2800°. Sie ist also geringer als die der Acetylsauerstofflamme. Die Schweißung dauert daher länger, was zuweilen ein Vorteil sein kann, weil die längere Dauer die Beobachtungen der zu schweißenden Stelle erleichtert. Ein Vorteil sind ihre billigen Gestehungskosten, wie weiter unten näher ausgeführt wird.

Welche der besprochenen Flammen die beste ist, kann allgemein nicht entschieden werden. Es kann höchstens eine Flammenart für einen bestimmten Verwendungszweck als beste bezeichnet werden. Anhaltspunkte zur Beurteilung dieser Frage werden die wirtschaftliche Seite einerseits und die Überlegung andererseits geben, wie die entstehenden Verbrennungsprodukte der Flamme das zu schweißende Material beeinflussen.

Die autogene Schweißung wird hauptsächlich benutzt zur Schweißung von Eisen, Kupfer, Aluminium, kann aber auch zur Verbindung anderer Metalle, wie Blei, Nickel, Gold, Silber dienen. Um eine gute Schweißung auszuführen, ist es notwendig, das Verhalten des Materials in der Schweißflamme genau zu kennen.

Das Schweißen von Eisen. Soll in der Technik verwendetes Eisen geschweißt werden, so ist das Verhalten des Eisens in der Schweißung abhängig von dem Gehalt an Kohlenstoff im Eisen. Eisen mit weniger als 0,5 % Kohlenstoff, das Schmiedeeisen, Eisen mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,5–1,5 %, der Stahl, und schließlich Eisen mit höherem Kohlenstoffgehalt, wie das Gußeisen, erfordern verschiedenartige Behandlungen. Auch die Form des im Eisen vorhandenen Kohlenstoffes, ebenso der Gehalt der Beimischungen, wie Mangan und Silicium, sind zu berücksichtigen. Die Schweißflamme kann Veränderungen in diesen Beimischungen herbeiführen, Veränderungen, die sich zum Teil ausgleichen lassen durch die Wahl des zum Auffüllen der Schweißfugen verwendeten Zusatzmaterials.

Bei der autogenen Schweißung von Flußeisenblechen besteht die Gefahr, daß durch eine zu rasche Abkühlung eine Lösungsform des Kohlenstoffes im Eisen erhalten bleibt, die dazu führt, daß die Schweißstelle stahlartigen Charakter annimmt, dabei hart und spröde wird. Es muß daher eine zu schnelle Abkühlung vermieden werden, was z. B. dadurch erreicht wird, daß man das der Schweißstelle benachbarte Material vor der Ausführung der Schweißung mit dem Brenner anwärmt bis zur Rotglut, und erst dann die Schweißung ausführt. Es findet dann durch das vorher erhitzte Material keine rasche Wärmeableitung von der Schweißnaht, eher eine Wärmezuführung zur Schweißnaht statt. Nach dem Schweißen können durch nochmaliges Ausglühen die Struktur des Materials verfeinert und Spannungen ausgeglichen werden. Zusatzmaterial für Flußeisenschweißungen ist ein kohlenstoffarmes, sog. schwedisches Holzkohleneisen.

Während zur Schmelzung von Flußeisen Temperaturen von 1500–1600° erforderlich sind, schmilzt Gußeisen schon bei 1050°. Bei allen Schweißungen, besonders bei Sauerstoffüberschuß, kann Eisenoxyd entstehen, dessen Schmelzpunkt etwa bei 1350° liegt. Bei einer Flußeisenschweißung wird also auch das etwa entstandene Eisenoxyd geschmolzen. Die geschmolzenen Metallteile fließen ungehindert ineinander über. Bei solchen Eisensorten aber wie Gußeisen, deren Schmelzpunkt tiefer liegt als der des Eisenoxyds, tritt eine Schmelzung des Oxyds nicht mehr ein. Dieses entstandene Oxyd muß nun mechanisch oder chemisch entfernt werden, meistens wird es auf chemischem Wege entfernt, indem man Schweißpulver verwendet, welche geeignet sind, das entstandene Eisenoxyd chemisch zu lösen. Nach Erhitzen der Schweißstelle bis zum Flüssigwerden wird reichlich Schweißpulver aufgestreut; dann erhitzt man den Schweißstab, der das Zusatzmaterial enthält, und

rührt unter beständiger Einwirkung der Schweißflamme in dem geschmolzenen Bade der Schweißung, wobei der Schweißstab abbrennt und die zu verschweißende Stelle mit Zusatzmaterial auffüllt. Bei einer gut ausgeführten Graugußschweißung wird die Struktur der Schweißstelle stets feiner und besser werden als die in dem ursprünglichen Material. Als Zusatzmaterial für Gußeisenschweißungen wird benutzt kohlenstoffreicher Grauguß von hohem Siliciumgehalt, weil durch die Flamme ein Teil des Siliciums zur Verbrennung kommt.

Bei der Stahlgußschweißung verwendet man als Zusatzmaterial am besten Stäbchen aus gleichartigem Material oder, falls solches nicht zur Hand ist, Stäbchen aus schwedischem weichen Holzkohleneisen gleichzeitig mit einem Gußstäbchen.

Eine unangenehme Erscheinung bei der Eisenschweißung ist das Aufschäumen der Schweißnaht. Das Eisen hat im geschmolzenen Zustand ein größeres Lösungsvermögen für Wasserstoff. Wird dem geschmolzenen Eisen durch die Brenngase Wasserstoff beigemischt und von ihm gelöst, so wird dieser im flüssigen Eisen gelöste Wasserstoff beim Erkalten in Form von Bläschen ausgestoßen. Dieses Schäumen zerlegt das Eisen in feine Häutchen, die lebhaft zur Kohlenstoffaufnahme neigen; daher kann das Schäumen von weichem Schmiedeeisen dazu führen, daß die Schweißnaht durch Aufnahme von Kohlenstoff Stahlcharakter, ja sogar Gußeisencharakter erhält.

Das Schweißen von Kupfer. Geschmolzenes Kupfer hat ein größeres Lösungsvermögen für Gase, insbesondere Wasserstoff. Diese Eigenschaft des geschmolzenen Kupfers macht es notwendig, bei der autogenen Schweißung dieses Metalles besondere Vorsichtsmaßregeln anzuwenden. Man benutzt meistens bei der Schweißung von Kupfer Schweißpulver oder eine Reduzierpasta, die beim Schmelzen auf der Oberfläche des Metalles ein dünnes Häutchen bildet, wodurch das flüssige Metall der direkten Berührung mit den Brenngasen entzogen wird. Als Zusatzmaterial werden Kupferstäbchen mit einem geringen Gehalt von Phosphor (max. 0,5 %) verwendet, welcher etwa entstehende Oxyde des Kupfers zu metallischem Kupfer reduziert. Größere Mengen von Phosphor jedoch machen das Kupfer brüchig. Besondere Sorgfalt erfordert die Brennerführung. Bringt man z. B. den weißen Kern der Acetylen-Sauerstoffflamme an das geschmolzene Kupfer heran, so tritt Überhitzung und Verbrennung des Kupfers ein. Ähnliche Rücksichten wie die Kupferschweißung erfordern die Schweißungen der Legierungen von Kupfer, wie Rotguß, Bronze etc.

Das Schweißen von Aluminium. Metallisches Aluminium schmilzt bei 660° , während der Schmelzpunkt des Aluminiumoxyds über 3000° liegt. Bei der außerordentlich großen Verwandtschaft des Aluminiums zum Sauerstoff bedeckt sich das geschmolzene Aluminium mit einem Oxydhäutchen. Da dieses Häutchen erst bei 3000° schmilzt, ist es nicht möglich, es durch die Wärmequelle zu zerstören. Es muß daher entweder mechanisch oder chemisch weggeschafft werden. Am meisten üblich ist die chemische Auflösung durch Benutzung von Flußmitteln aus einem Gemisch von Alkalichloriden und Fluorverbindungen. Die autogene Schweißung von Aluminium erfordert große Geschicklichkeit und Übung.

Weiter wird die autogene Schweißung noch verwendet bei Nickel, Silber, Gold, Blei. Die Schweißung von Nickel und Silber bietet erhebliche Schwierigkeiten, dagegen kann Gold durch einfaches Schmelzen gut miteinander vereinigt werden. Die autogene Schweißung von Blei ist gewissermaßen eine außerordentlich schnelle Bleilötung und erfordert dieselbe Technik wie diese. Bei richtiger Benutzung des Brenners ist die autogene Schweißung für Bleiblech mittels der Acetylen-Sauerstoffflamme sehr wirtschaftlich.

In allen Fällen, bei denen durch das Schmelzen der Metalle eine Veränderung der physikalischen oder chemischen Eigenschaften herbeigeführt wird, wird neuerdings empfohlen, die Metallteile durch die Schweißflamme nur bis zu einer Art teigigen Form, die dicht unter dem Schmelzpunkt liegt, zu erwärmen und dann die Teile durch Hämmern mechanisch zur Vereinigung zu bringen, wie es bei der Feuerschweißung des Eisens üblich ist. Das Verfahren wird z. B. mit Vorteil benutzt für Aluminiumschweißungen, bei denen es zuerst von der Firma HERÄUS in Hanau zur Anwendung gebracht wurde.

Die Güte einer autogenen Schweißung ist aber nicht nur von der Art der verwendeten Gase abhängig, sondern auch abhängig von der Konstruktion der **Brenner**, in welchen die Gase zur Mischung gelangen. Auf Grund einer eingehenden Untersuchung hat LUDWIG die Anforderungen zusammengestellt, die an einen guten Schweißbrenner gestellt werden müssen. Auf sorgfältigste Ausführung des Brenners, damit die Düsenmitten nach längerem Gebrauch, auch nach Erhitzung während des Betriebes, ihre möglichst mathematisch genaue Lage beibehalten, ist größte Aufmerksamkeit zu richten. Für verschiedene Materialstärken werden entweder Brenner verschiedener Größen oder Brenner mit auswechselbaren Mundstücken verwendet. Schlägt im Betriebe die Flamme in die Brennerdüse zurück, was sich durch einen Knall bemerkbar macht, so muß dafür gesorgt werden, daß die Flamme im Innern nicht weiter brennt, was z. B. durch Abstellen der Acetylenzufuhr bewirkt werden kann. Da durch LE CHATELIER festgestellt wurde, daß das Zurückschlagen einer Explosion eines Gassauerstoffgemenges verhindert wird durch ein langes Rohr von geringem Querschnitt, wird im Brenner von FOUCHÉ eine Rohrschlange untergebracht, die genügende Länge hat, um ein Durchschlagen der Flamme zu vermeiden. Abb. 43 zeigt einen solchen Brenner von FOUCHÉ im Querschnitt. Es ist ein Niederdruckbrenner für Acetylenauerstoff. Er hat, da das Acetylen wegen des geringen Überdruckes nicht von selbst in genügender Menge zufließen kann, die wichtige Aufgabe zu erfüllen, das Acetylen anzusaugen. Der unter Druck zufließende Sauerstoffstrahl saugt das Acetylen an und erteilt dem austretenden Gasgemisch gleichzeitig die nötige Geschwindigkeit. Aus dem Blasrohr 2 strömt der Sauerstoffstrahl durch eine feine Bohrung aus und reißt das aus den Leitungen 7—7 ihm zuströmende Acetylen mit sich fort. Die Gase mengen sich in der Mischkammer und kommen dann in der Mündung bei 12 zur Verbrennung. Die in Windungen gelegten Zuleitungsrohre des Acetylens haben genügende Länge, um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhindern.

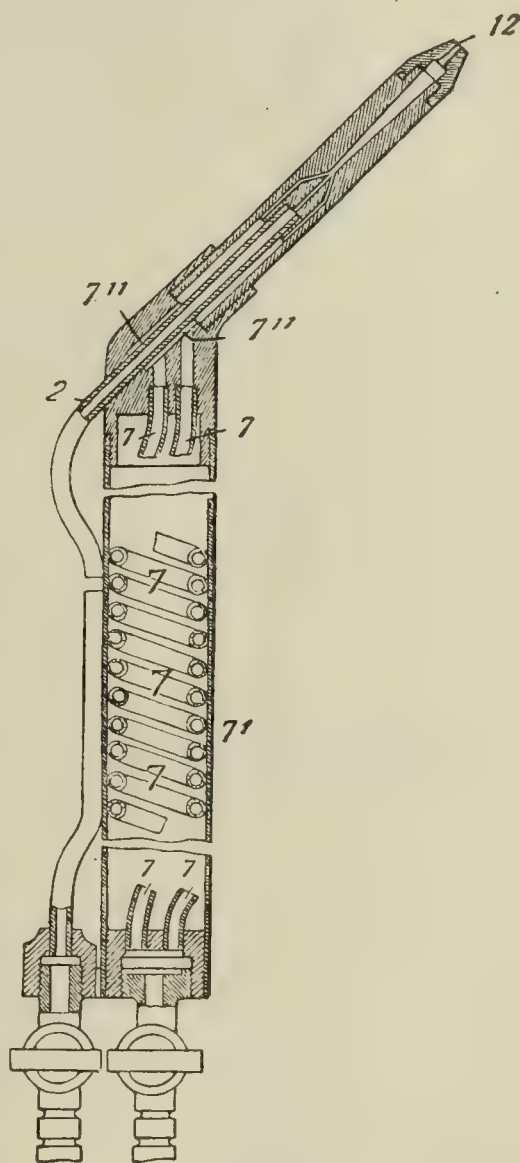


Abb. 43.

Abb. 44 stellt einen Schweißbrenner von *Griesheim* für eine Wasserstoff-Sauerstoffflamme dar. In einen Metallkörper sind die beiden Zuleitungsrohre eingesetzt. V-förmig gegeneinander geneigte Bohrungen führen zu der abgeflachten

Spitze des Mundstückes. Aus dem Mundstück treten die schon gemischten Gase in eine Kammer, von der ein knieförmig gebogenes Rohr sich abzweigt, welches vorn auswechselbare kupferne Brennerspitzen trägt. Der gemeinsame Hahn für die Zu-

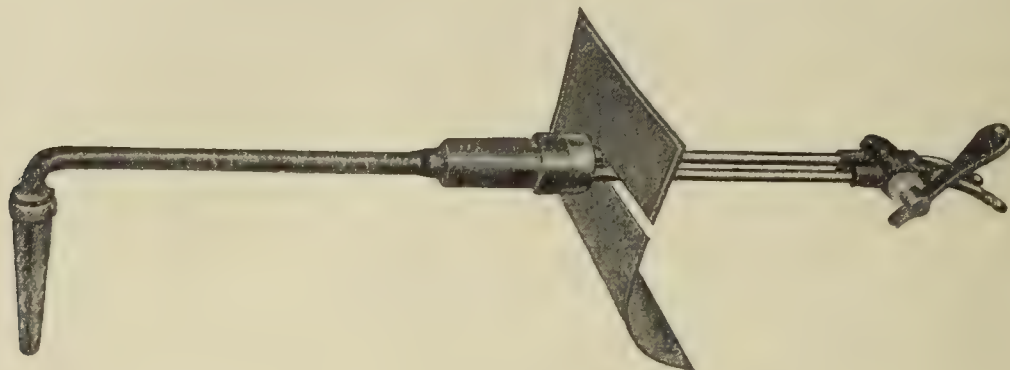


Abb. 44.

föhrungsleitung soll im Falle des Zurückschlagens der Flamme sofort geschlossen werden.

Abb. 45 zeigt einen Brenner für Leuchtgas-Sauerstoff. Auch bei diesem Brenner wird das unter niedrigem Druck stehende Leuchtgas durch den unter

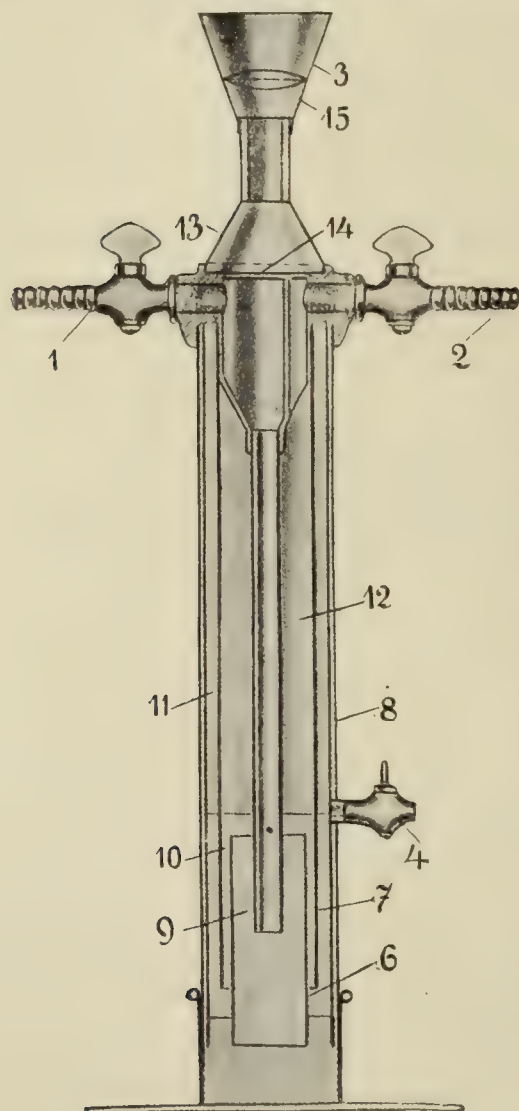


Abb. 46.



Abb. 45.

höherem Druck stehenden Sauerstoff angesaugt und in einer besonderen Mischkammer innig gemischt.

Bei der Verwendung von Acetylen steht das Gas meistens unter einem geringen Überdruck, so daß es durch den Sauerstoff nach dem Injektorprinzip angesaugt werden muß. Tritt eine teilweise Verstopfung des Brenners im Betriebe ein, so kann der Sauerstoff in die Acetylenleitung übertreten, wobei ein explosives Gasgemisch sich bildet. Um Unfälle durch Entzündung dieses Gemisches zu vermeiden, wird zwischen Brenner und Acetylenentwicklungsapparat eine Wasservorlage eingeschaltet. Einen solchen Wasserverschluß, der als Sicherheitswasservorlage ausgebildet ist, zeigt Abb. 46. Diese Vorrichtung verhindert nicht nur ein Zurückschlagen der Flamme, sondern sie läßt ein Warnungssignal durch die oben angebrachte Pfeife ertönen, wenn irgendwelche Störungen in der Gaszuföhrung eintreten. Die Vorrichtung ist der Firma KELLER & KNAPPICH patentiert.

Die Wasservorlage besteht aus dem Wasserbehälter 8, der an seinem oberen Ende mit dem Anschlußstück 14 versehen ist. Der Innenraum des Behälters 8 wird durch

das über den oben offenen Behälter 6 greifende Rohr 7 und durch das Vorlagenwasser in zwei Räume 11 und 12 geteilt, die durch den oben und unten offenen Ringraum 10 miteinander kommunizieren. Raum 11 steht bei der Signalpfeife 15 mit der Atmosphäre, und Raum 12 bei Schlauchhahn 2 mit dem Schweißbrenner in Verbindung. Schlauchhahn 1, an den sich das in das Vorlagenwasser eintauchende Gaseingangrohr anschließt, ist dagegen mit dem Acetylenentwicklungsapparat verbunden. Überlaufhahn 4 gibt den Normalwasserstand an, bis zu dem die Vorlage gefüllt werden muß, während Trichter 3 zur Wasserfüllung dient.

Das Verwendungsgebiet autogener Schweißungen ist außerordentlich groß. Nicht nur für fast jede Art Reparatur ist die autogene Schweißung ein bequemes, handliches Hilfsmittel, sondern in vielen Industrien hat die autogene Schweißung dauernd andere Arbeitsmethoden wie Löten, Nieten, Walzen verdrängt. Die Blechwareindustrie, die Röhrenwerke, aber auch der allgemeine Maschinenbau machen sich das Verfahren vielfach zunutze, da es gegenüber anderen Arbeitsmethoden den Vorteil der Billigkeit hat. Beim Vergleich der Kosten genieteter oder autogen geschweißter Bleche von 2–6 mm Stärke ergibt sich nach Angabe der AUTOGENWERKE Berlin folgendes:

Stärke der Bleche in mm . .	2	3	4	6
	Preise in Mark für 1 m Naht			
Nieten	1,75	1,414	1,65	1,83
Schweißen	0,14	0,22	0,39	0,57

In dieser Aufstellung sind die Kosten für die Schweißung auf Grund nachstehender Tabelle berechnet:

Stärke des Arbeitsstückes in mm	Verbrauch an Gasen pro Stunde		Arbeitsleistung pro Stunde in m	Kosten pro Stunde inkl. 40 Pf. Arbeitslohn in M.	Kosten pro m Schweißnaht in M.
	Sauerstoff in l	Acetylen in l			
2	180	135	8	1,07	0,135
3	280	210	6	1,45	0,24
4	400	300	5,5	1,90	0,36
6	600	450	4,5	2,65	0,51

Die in dieser Tabelle angegebenen Stundenleistungen scheinen reichlich hoch und sind jedenfalls nur durch sehr gut ausgebildete Schweißer erreichbar. In der zeichnerischen Darstellung Abb. 47 sind die Brennstoffkosten für verschiedene Blechstärken bei Verwendung verschiedener Brenngase zusammengestellt. Dabei lagen folgende Preise zugrunde:

- 1 cbm Sauerstoff M. 1,50
- 1 „ Wasserstoff „ 0,80
- 1 „ Acetylen „ 1,20
- 1 „ Blaugas „ 1,50

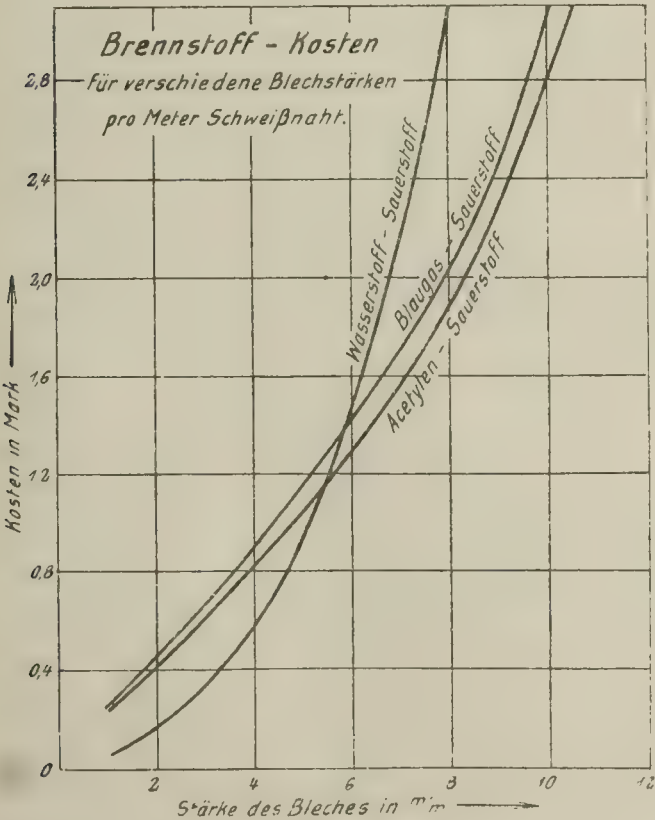


Abb. 47.

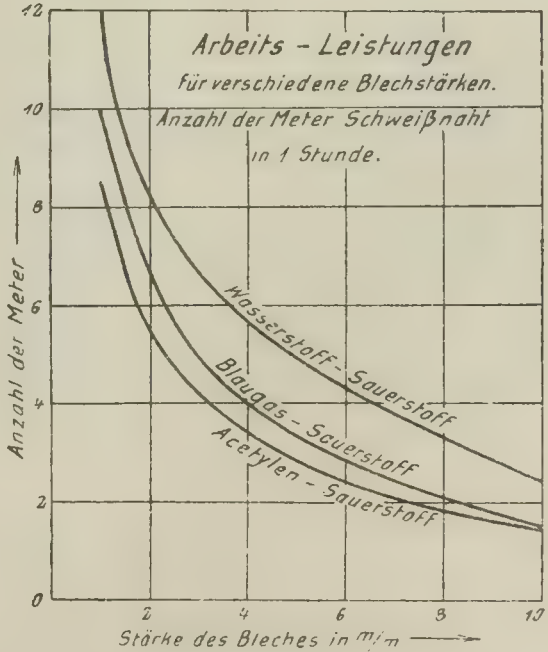


Abb. 48.

Die am billigsten arbeitende Acetylschweißanlage erfordert zur Erzeugung von 1000 Cal. noch einen Kostenaufwand von 20 Pf. Nach Angabe der *Elektrochem. Z.* 1912, 296 betragen die Kosten für 1000 Cal. einer Benzolsauerstoffflamme nur 2 Pf. Diesem Vorteil der Billigkeit steht der Nachteil gegenüber, daß die Benzolflamme mehr zur Abgabe von Kohlenstoff an das geschmolzene Material neigt.

In Abb. 48 sind die in einer Stunde zu schweißenden Meter einer Schweißnaht bei Verwendung verschiedener Flammen für verschiedene Blechstärken zusammengestellt. Die nachfolgende Tabelle gibt nach Katalogen verschiedener Firmen Gasverbrauch und Leistung für autogene Schweißungen an:

Angabe der Firma		Blechstärken in mm									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AUTOGEN-WERKE Berlin	Sauerstoff . . .	100	180	280	400	400	600	600	850	850	1300
	Acetylen . . .	75	130	210	300	300	450	450	650	650	1000
	Leistung m pro Stunde . . .	12	8	6	5,5	5	4,5	4	3,5	3	2,5
KELLER & KNAP- PICH, Nürnberg	Acetylen-Sauer- stoffgemisch .	35	85	198	354	539	784	1054	1434	1687	2109
	Leistung m pro Stunde . . .	12	5	4,3	2,5	2,5	2	1,5	1,5	1,5	1,5
WWE. JOH. SCHU- MACHER, Cöln	Sauerstoff . . .	175	175	400	400	820	820	820	1250	1250	1250
	Acetylen . . .	140	140	320	320	650	650	650	1000	1000	1000
	Leistung m pro Stunde . . .	8	5	4	3	2,52	2	2	1,5	1,5	1
Griesheim	Sauerstoff . . .	16	36	62	118	177	285	385	550	690	840
	Wasserstoff . .	57	135	270	500	840	1350	2015	2740	3400	4100
	Leistung m pro Stunde . . .	8,5	5,5	4	3,5	3	2,5	2	1,75	1,75	1,5
BLAUGASFABRIK Augsburg	Sauerstoff . . .	110	180	290	400	510	650	740	930	1100	1350
	Blaugas . . .	55	90	145	200	255	325	370	465	550	675
	Leistung m pro Stunde . . .	10	6,5	4,5	4	3	3	2,5	2,5	1,75	1,75

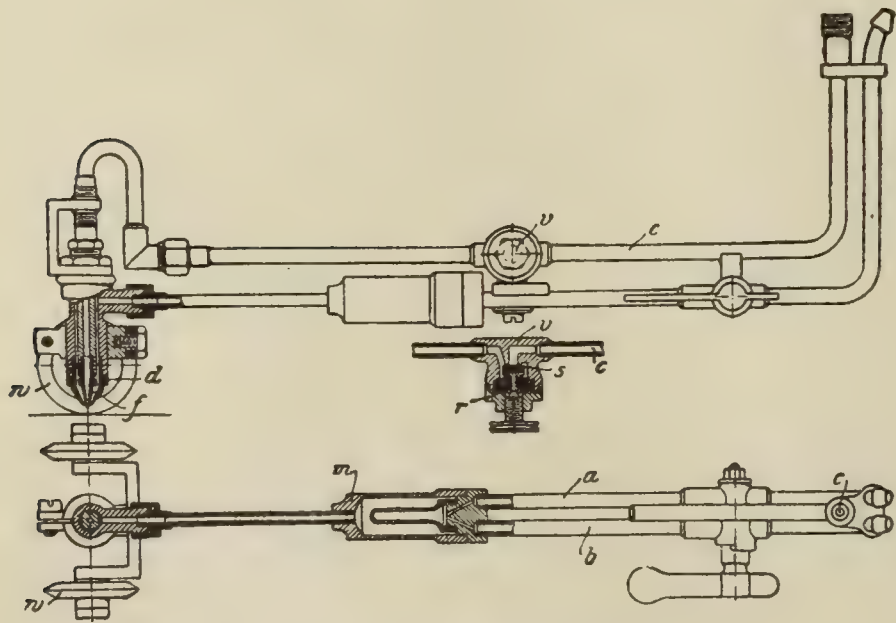


Abb. 49. Handschneidvorrichtung.

Die Qualität einer autogenen Schweißnaht ist selbst bei Verwendung der zweckmäßigsten Gase und Brennerformen außerordentlich abhängig von der größeren oder geringeren Geschicklichkeit und Erfahrung des ausführenden Arbeiters. Die autogene Schweißung erfordert ein scharfes, dauerndes Beobachten der Schweißstelle und ein weitgehendes Verständnis für die bei der Schweißung auftretenden Erscheinungen. Durch gute Schweißarbeiter

lassen sich Festigkeitsziffern für die Schweißnaht erreichen, die den Ziffern für das gesunde Material recht nahe kommen.

Das autogene Schneiden beruht auf der Eigenschaft verschiedener Metalle, im Sauerstoffstrom zu verbrennen unter großer Wärmeentwicklung, welche zur Erhitzung weiterer Metallteile benutzt wird. Durch die mechanische Wirkung eines unter starkem Druck stehenden Sauerstoffstrahles werden die durch die Erhitzung flüssig gewordenen Metallteile hinweggeblasen. Die dabei im Sauerstoffstrom zur Verbrennung kommenden Metallteile erhitzen die Nachbarteile des festen Materials augenblicklich derartig schnell, daß eine nennenswerte Wärmeableitung nicht stattfinden kann und nur die nächsten Teilchen flüssig werden, die dann durch den Sauerstoffstrom verbrannt und weggeblasen werden.

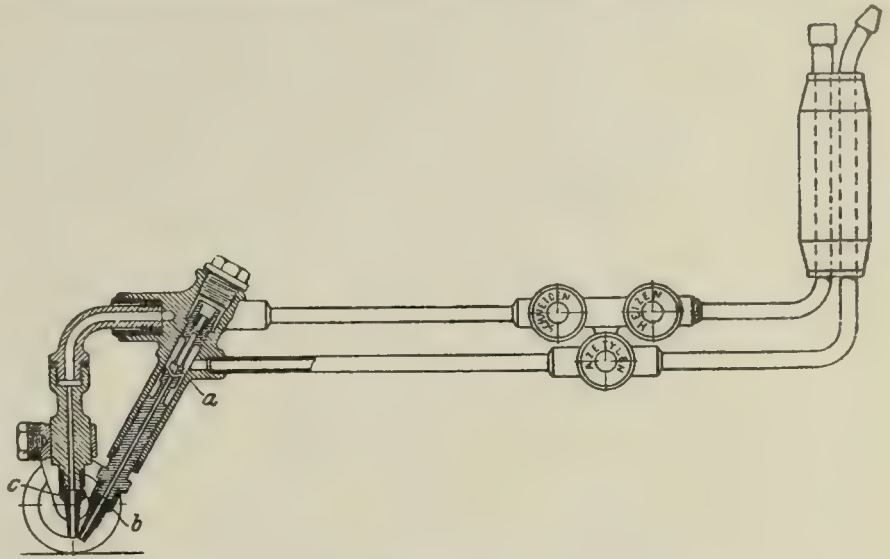


Abb. 50. Acetylen-Handschnidvorrichtung.

Bei der Ausübung des Verfahrens zum Schneiden von Eisen erwärmt man eine kleine Stelle durch eine Heizflamme bis zur Weißglut und benutzt dann die lebendige Kraft eines unter starkem Druck stehenden Sauerstoffstrahles zum Wegblasen der geschmolzenen Teile. Die Düse, durch welche dieser Sauerstoffstrahl auf das Eisen gerichtet wird, wird langsam fortbewegt, wobei der Sauerstoffstrahl das Material scharf und glatt durch eine schmal herausgeblasene Fuge zerlegt. Das Verfahren liefert glatte, wie mit einer Säge hergestellte Schnitte. Die in der Minute erzielten Schnittlängen sind abhängig von der Stärke des zu zerschneidenden Materials. Sie betragen im Durchschnitt 0,125–0,2 m pro Minute, so daß zum Schneiden eines Meters 5–8 Minuten erforderlich sind.

Die Sauberkeit des Schnittes hängt von der sicheren Führung des Brenners ab. Für verschiedene Verwendungszwecke erfolgt die Brennerführung nicht von Hand, sondern zwangsläufig durch besonders konstruierte Apparate, die z. B. zur Herstellung kreisförmiger Löcher einem Zirkel ähneln, dessen eine Spitze die Brennerspitze bildet.

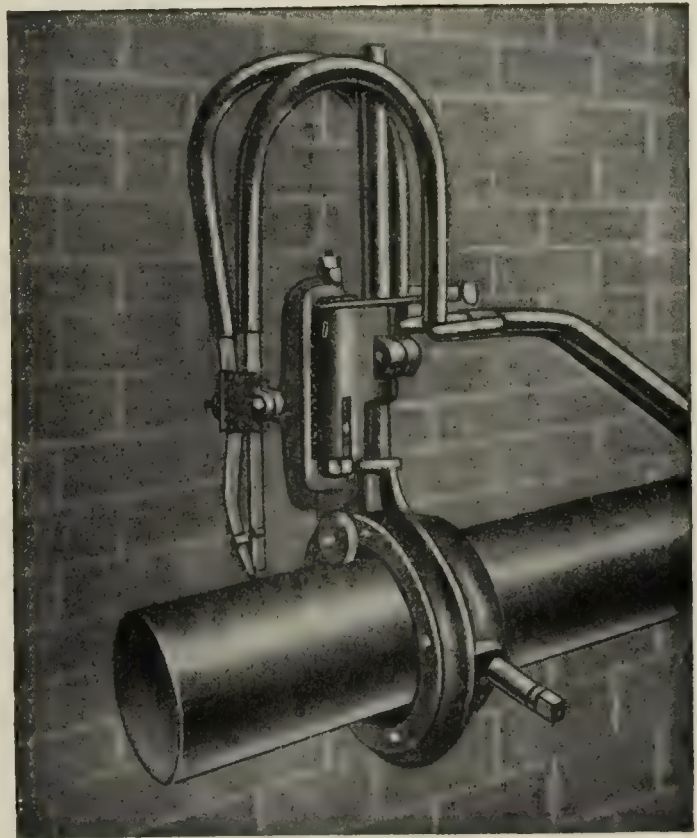


Abb. 51.

Zur Verwendung kommen verschiedene Arten Brenner. Die Heiz- oder Vorwärmflamme ist eine Gas-Sauerstoffstichflamme. Beim Brenner Abb. 49 wird durch ein Rohr *a* das Heizgas (z. B. Wasserstoff), durch das Rohr *b* Sauerstoff zugeleitet.

Beide Gase werden in der Kammer *m* gemischt und treten in den Ringraum des Brennermundstückes über. Dieses Gemisch gibt die Vorwärmflamme. Der zum

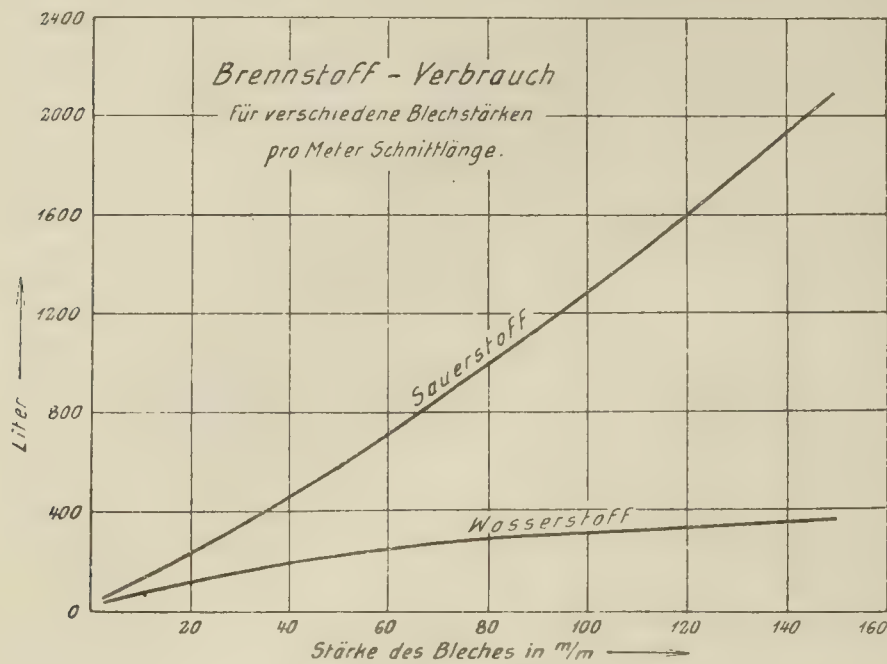


Abb. 52.

geordnet war, zeigt Abb. 50 einen Brenner mit hintereinander angeordneten Düsen; *b* liefert die Vorwärmflamme, *c* ist die Austrittsdüse für den Sauerstoff zum Schneiden.

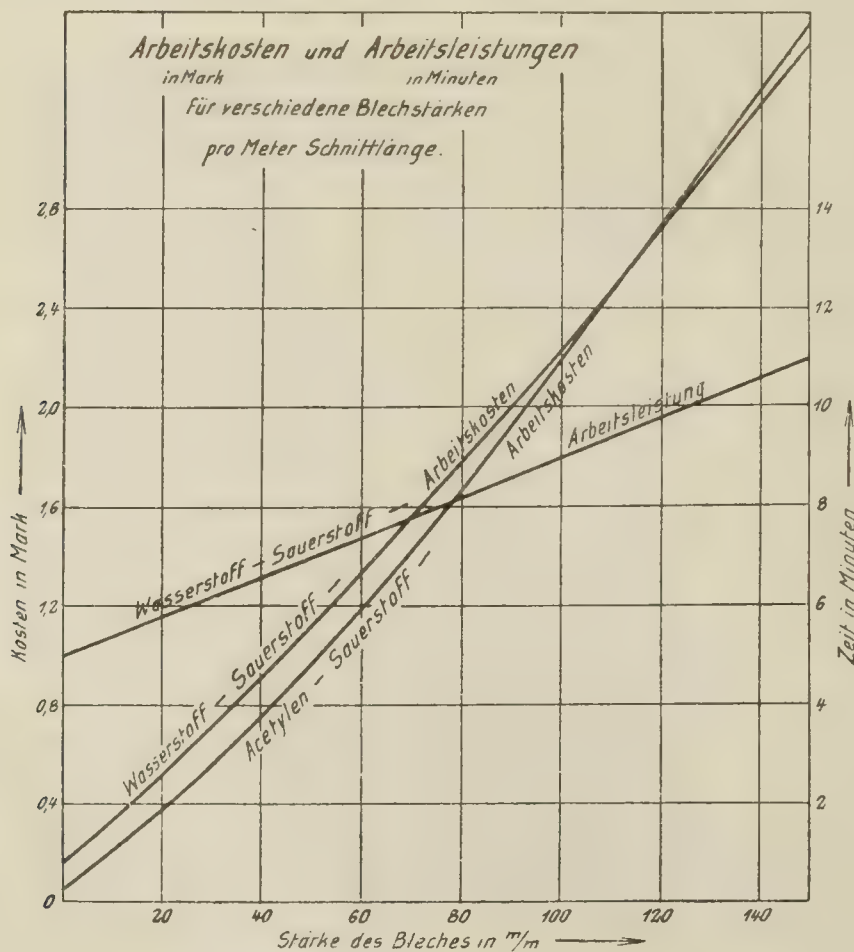


Abb. 53.

Schneiden benutzte Sauerstoff wird durch das Rohr *c* geführt und tritt durch Düse *f* aus. Die inneren und äußeren Düsen sind auswechselbar und werden der zu zerschneidenden Blechstärke angepaßt. Zur sicheren Führung, besonders auch um den Abstand der Düse vom Material festzulegen, ist die Düse in einem wagenförmigen Gestell gelagert, welches mit Rollen versehen ist.

Während bei diesem Brenner die Düse zentral an-

Als Brenngas für die Vorwärmflamme kommt meistens Wasserstoff, seltener Acetylen oder ein anderes der unter „autogenes Schweißen“ besprochenen Brenngase zur Verwendung. Da der Verbrauch des Brenngases beim Schneiden verhältnismäßig gering ist gegenüber dem Sauerstoffverbrauch, hat die Ersparnis, die an Brenngas gemacht werden kann, verhältnismäßig geringen Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, vielmehr wird die bequeme Verwendbarkeit der ganzen Anlage häufig ausschlaggebend sein für die Wahl des Brenngases. Bei Wasserstoff-Sauerstoffgemisch zur Vorwärmung besteht die ganze Einrichtung aus je einer Wasserstoff- und Sauerstoff-

bombe, den Druckreduzierventilen, der Zuführungsleitung und dem Brenner.

Abb. 51 zeigt eine Hilfseinrichtung zur besseren Führung des Brenners beim Abschneiden größerer Rohre, gewissermaßen eine Rohrschneidemaschine.

Das Verfahren läßt sich verwenden für Schnitte in Eisen bis 300 *mm* Stärke. Bei diesen großen Stärken ist der Schnitt unsicher. Dagegen läßt sich bei Blechstärken bis zu 50 *mm* der Schnitt bis auf 1 *mm* genau ausführen. Die Breite des Schnittes bewegt sich zwischen 2 und 5 *mm*.

Das Verfahren erfordert nicht wie das autogene Schweißen besonders geschickte und erfahrene Arbeiter, sondern ist verhältnismäßig einfach auszuführen.

Das Verfahren hat sich nicht nur bei Montage- und Aufräumarbeiten als ein bequemes, schnell verwendungsbereites Hilfsmittel bewährt, sondern es hat sich in der fortlaufenden Fabrikation zum Zerschneiden von Blech, Herstellung von Ausschnitten in Blechen, Abschneiden von Gußteilen (Trichtern) im gesamten Maschinenbau eingebürgert, da es schneller und billiger arbeitet als Sägen oder ähnliche spanabhebende Werkzeugmaschinen. In den beistehenden Tabellen und zeichnerischen Darstellungen sind Gasverbrauchszahlen, Leistungen pro Minute und Kosten für verschiedene Blechstärken zusammengestellt.

So zeigt Abb. 52 den Brennstoffverbrauch für verschiedene Blechstärken pro Meter Schnittlänge. Die Kurven sind Mittelwerte aus den Verbrauchszahlen nach Angaben verschiedener Firmen. Abb. 53 bringt einmal die Arbeitskosten pro Meter Schnittlänge für verschiedene Blechstärken, wobei zu den Arbeitskosten gerechnet sind die Brennstoffkosten unter Zugrundelegung der unter „autogenes Schweißen“ angegebenen Preise für 1 *cbm* Gas und die Kosten für den ausführenden Arbeiter bei einem Stundenlohn von 60 Pf. Außerdem gibt die Abb. 53 die Anzahl der Minuten an, die zum Schneiden von einem Meter gebraucht werden.

Literatur: THEO. KAUTNY, Handbuch der autogenen Metallbearbeitung, Marhold, Halle 1912. – THEO. KAUTNY, Leitfaden für Acetylschweißer, Verlag des Zentralbureau für Acetylen und autogene Metallbearbeitung in Nürnberg. – LUDWIG, Dipl. Ing., Der Acetylen-Sauerstoffschweißbrenner, Berichte des Versuchsfeldes für Werkzeugmaschinen an der Techn. Hochschule, Berlin, Springer, 1912. – VOGEL, Das Acetylen, Verlag Spamer, 1911. Ernst Weißhuhn.

Autoklav ist im allgemeinen die Bezeichnung für einen verschließbaren Kessel, in welchem die in ihn hineingebrachten Substanzen zumeist unter erhöhtem Druck behandelt werden können.

Die Autoklaven bestehen im allgemeinen aus einem zylindrischen Kessel mit abgedrehtem, überspringendem Rand und werden durch einen passenden Deckel mittels Schraube verschlossen. Zwischen Kessel und Deckel wird eine Dichtung eingelegt, die durch Anziehen der Schrauben zusammengepreßt wird und dann das Kesselinnere gegen die Außenluft abdichtet. Die Dichtung kann nun entweder eine Flachdichtung oder Dichtung mit Nut und Feder sein. Bei der Flachdichtung sind Kessel und Deckelrand glatt abgedreht und mit einigen konzentrischen Rillen versehen zum Festhalten der Dichtung. Als Dichtungsmaterial kommen alle für höheren Druck und Temperatur geeignete Materialien in Frage, wie z. B. Asbestpappe, Blei- oder Kupferblech; ihre Wahl richtet sich nach dem Verwendungszweck des Autoklaven. Bei der Dichtung mittels Nut und Feder ist der Deckel gewöhnlich mit einem vorspringenden Wulst, der Feder, versehen, die in eine entsprechende Vertiefung im Kesselrand, die Nut, paßt. In diese Nut wird nun eine Dichtung beliebiger Art eingelegt und die Feder dann durch die Schrauben hineingepreßt. Das Anziehen der Schrauben muß stets kreuzweise erfolgen, damit die Dichtung gleichmäßig heruntergedrückt wird.

In dem Deckel befindet sich gewöhnlich noch ein Verschlußstück, das ein Thermometerrohr, Manometer und Sicherheitsventil trägt. Als Dichtung bei den Armaturen verwendet man meist die gleiche wie beim Deckel. In das unten geschlossene Thermometerrohr füllt man etwas Öl ein, gibt dann das Thermometer hinein, das man

mit einem Asbestpfropfen halten kann. Undichte Stellen an der Dichtung kann man durch Überpinseln mit Seifenlösung leicht feststellen und durch weiteres Nachziehen der Schrauben beseitigen.

Wichtig ist ferner, daß man die Autoklaven von Zeit zu Zeit auf ihre Druckfestigkeit prüft, was derart geschieht, daß man eine der Armaturen abschraubt und hierfür ein mit gleichem Gewinde versehenes Anschlußrohr einsetzt, das, nachdem der ganze Autoklav mit Wasser gefüllt ist, mit einer Druckpumpe verbunden wird. Man gibt gewöhnlich den zwei- bis dreifachen Druck des Normaldruckes und prüft hierbei die Außenfläche des Autoklaven sorgfältig, ob ein Ausschwitzen erfolgt.

In seiner einfachsten Form stellt der Autoklav einen direkt beheizten Kochkessel vor, welcher durch einen dicht schließenden Deckel hermetisch verschlossen

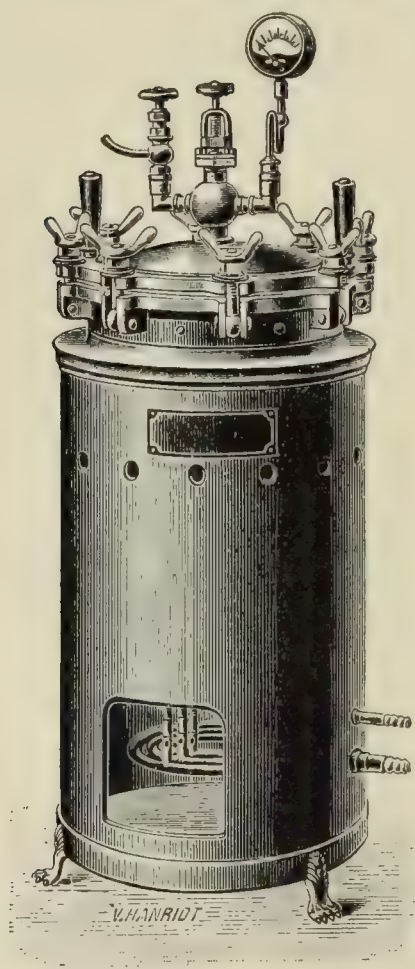


Abb. 54.

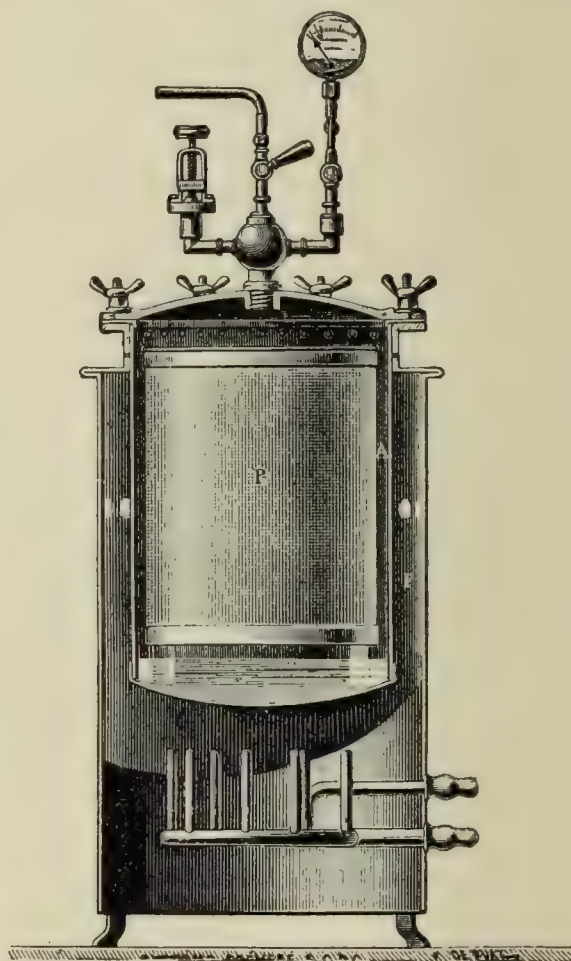


Abb. 55.

ist. Auch über den engeren Rahmen der angewandten Chemie hinaus ist der Autoklav bekannt geworden in der Form des PAPINSchen Kochtopfes. Es ist bekannt, daß sich an den Autoklaven die Erfindung der Nutzbarmachung gespannter Wasserdämpfe oder, mit anderen Worten, die Erfindung der Dampfmaschine anschließt.

In seiner gewöhnlichen Form stellt der PAPINSche Dampfkochtopf einen gußeisernen, mehr oder minder flachen, runden, eisernen Kochtopf dar, auf dessen Rand ein dampf- und luftdicht schließender Deckel mittels Bügel und Druckschrauben aufgepreßt wird. Ein kleines Sicherheitsventil verhindert die Entstehung schädlichen Überdruckes. Dieser Überdruck gestattet eine wesentlich andere Behandlung der in den Topf hineingebrachten Speisen oder Getränke, als sie im gewöhnlichen Kochkessel vorgenommen werden kann.

In der chemischen Technik hat der Autoklav eine vielseitige Aufgabe zu erfüllen, und je nach der Natur und dem Umfang dieser Aufgabe verändert sich seine

Form und das Material, aus dem er hergestellt wird. Entsprechend seiner Hauptbestimmung, die Behandlung des Inhaltes unter erhöhtem Druck und zumeist auch bei erhöhter Temperatur vorzunehmen, besteht der Autoklav immer aus widerstandsfähigem Material, zumeist aus Eisen — Gußeisen oder Flußeisen —; sehr oft wählt man auch Kupfer, Aluminium oder ein anderes Metall als Baustoff und schützt die Innenfläche des Autoklaven zudem sehr oft durch einen Einsatz aus besonders geeignetem Material oder durch einen Überzug seiner Wände oder durch eine besonders angeordnete Schutzschicht. Der Autoklav kann mit einem Rührwerk versehen sein und erhält naturgemäß die verschiedenen Organe für die Zu- und Ableitung von Flüssigkeit und Dampf, Sicherheitsventil, Manometer und Thermometer. Die Beheizung des Autoklaven erfolgt in der einfachsten Form durch direkte Erhitzung mittels offenen Kohlenfeuers oder durch eine Gasfeuerung. Die Erhitzung kann auch durch Dampf vorgenommen werden oder durch eine heiße Flüssigkeit. Im Falle man Dampf zur Beheizung anwendet, sind ein entsprechend geformter Dampfmantel oder in die Wandungen eingegossene Heizelemente (Dampfschlange oder Dampftaschen) das gegebene Aushilfsmittel. Ein Heizmantel oder die eben genannten Konstruktionselemente können auch bei der Beheizung durch Flüssigkeiten herangezogen werden. Im Falle die Flüssigkeit ohne Druck den gewünschten Hitzegrad übermitteln kann, z. B. in Form von erhitztem Öl oder flüssigem Metall, braucht der Mantel oder das sonstwie geformte Heizelement nicht druckfest hergestellt zu sein. Verwendet man, wie es in der Neuzeit sehr häufig geschieht, überhitztes Wasser zur Wärmeübermittlung, so muß man, entsprechend dem gewaltigen, der Temperatur entsprechenden Dampfdruck die Heizelemente drucksicher herstellen.

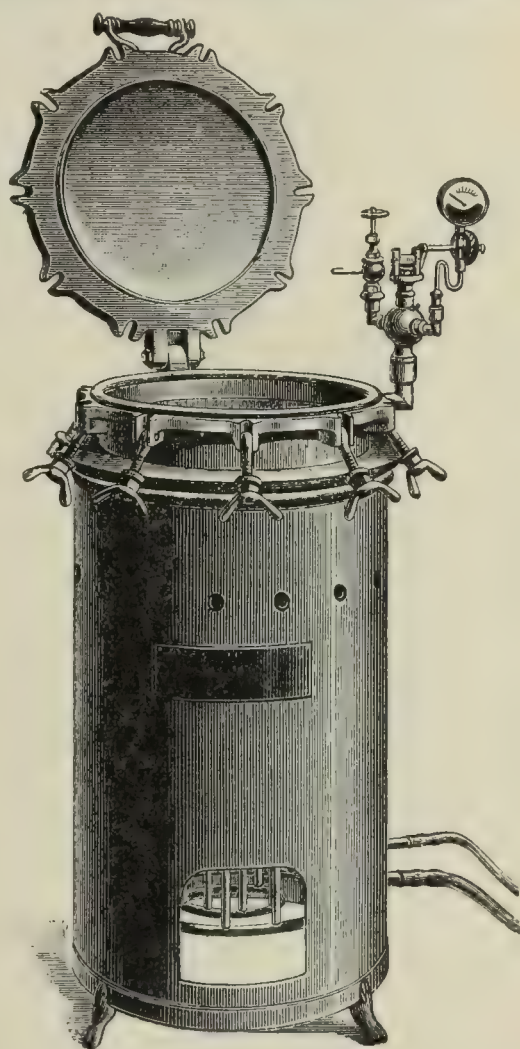


Abb. 56.

Für Laboratoriumszwecke werden dieselben Konstruktionen von Autoklaven verwendet wie in der chemischen Technik, nur sind die Dimensionen der Autoklaven naturgemäß ihrem Verwendungszwecke angepaßt. In den Abb. 54, 55 und 56 ist ein Laboratoriumsautoklav mit Gasheizung dargestellt; die Abbildungen lassen deutlich erkennen, nach welchen Gesichtspunkten die Konstruktion des Apparates variiert worden ist. Der Autoklav besteht aus einem druckfesten äußeren Kessel, in welchem sich sehr oft ein Einsatz befindet, um die zu behandelnden Substanzen vor der direkten Berührung mit der Wand des Autoklaven zu schützen.

Wie man aus Abb. 55 erkennt, ist der Einsatz *P* derart angeordnet, daß die in ihm befindliche Substanz nirgends in Kontakt mit der direkt beheizten druckfesten Außenwand *A* kommen kann. Die aus dem Brenner strömenden Heizgase bewegen sich zwischen dem Autoklaven und dem Mantel *F* aufwärts und strömen durch Löcher im oberen Teil des Mantels *F* ins Freie.

Die Abb. 56 zeigt den Autoklaven in geöffnetem Zustande und gibt eine Variation wieder derart, daß man das Manometer mit Sicherheitsventil und Dampfableitung nicht auf dem Deckel anbringt, bei dessen Öffnung sie leicht beschädigt werden können, sondern am Autoklavenkörper selbst.

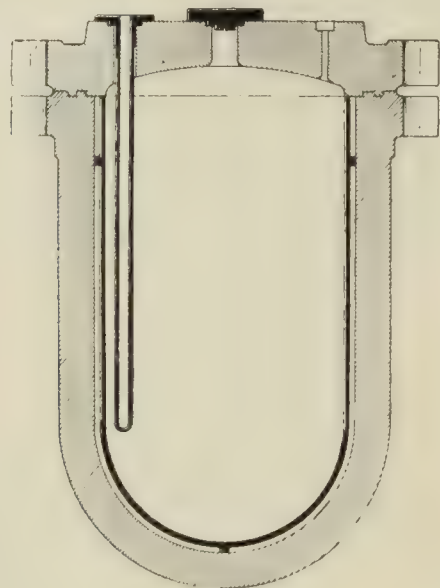


Abb. 57. Direkte Heizung.

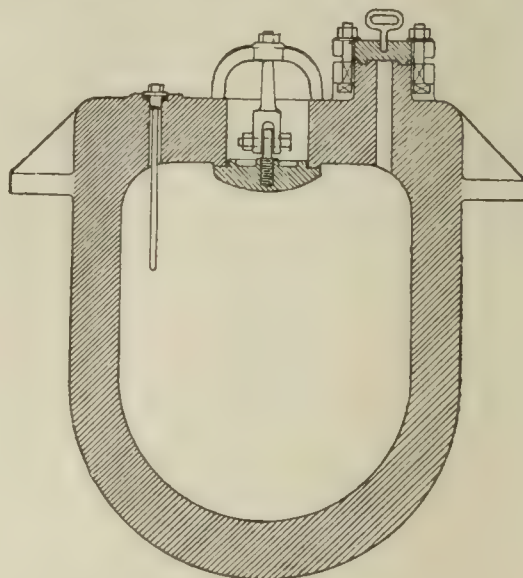


Abb. 58.

Der Autoklav stellt wohl eines der ältesten Hilfsmittel der chemischen Technik dar und findet eine ungemein vielseitige Anwendung.

Ein Autoklav für hohen Druck ist in Abb. 57 dargestellt. In dem äußerst kräftigen, druckfesten Autoklavenmantel sitzt ein dünnwandiger Einsatz. Der starke Deckel ist mit dicken, kräftigen Schrauben mit dem äußeren Mantel verbunden. Die Dichtung erfolgt durch Nut und Feder.

Für noch höhere Drücke ist der Autoklav Abb. 58 bestimmt. Da es bei sehr

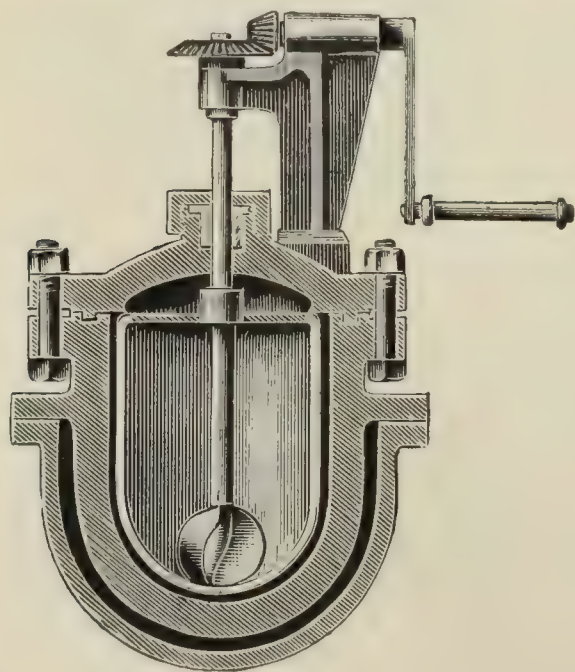
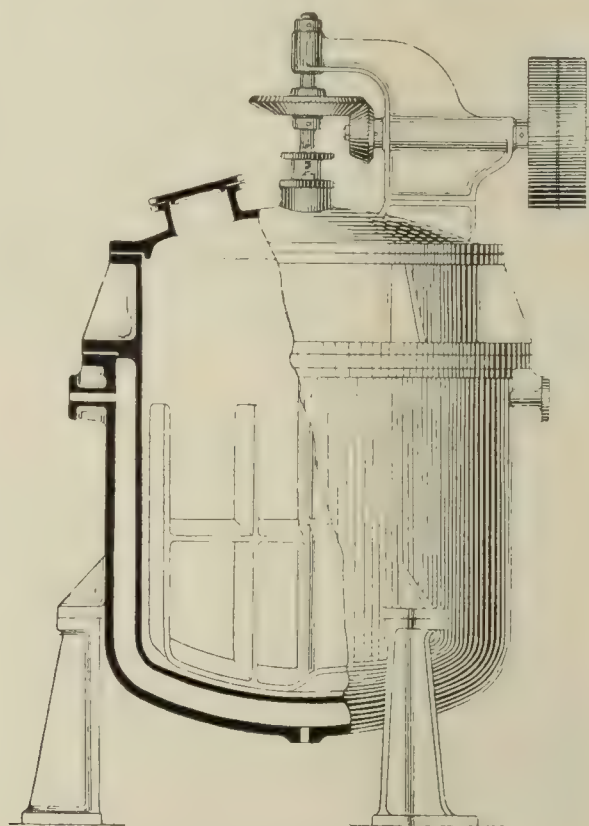


Abb. 59.

Abb. 60. Dampfheizung.
Gewöhnlicher Probedruck: 5 Atm.

hohen Drucken bedenklich erscheinen kann, den Deckel mit Schrauben an dem Unterteil zu befestigen, so daß diese Befestigungselemente den gesamten Druck entsprechend dem Querschnitt des Gefäßes aufzunehmen haben, stellt man Deckel

und Mantel aus einem Stück her und bringt die zu behandelnden Substanzen durch eine kleine Öffnung im Oberteil in das Innere des Autoklaven. Die Entleerung erfolgt in gleicher Weise.

Abb. 59 zeigt einen Autoklaven mit einem kleinen Rührwerk, welches von Hand betätigt werden kann, einem inneren Einsatz und einem Heizmantel für Dampf- oder Flüssigkeitsheizung.

Ein Autoklav größeren Inhaltes und mit maschinell betriebenen Rührwerk, der in seinem Äußern gewöhnlichen Kochkesseln ähnlich sieht, ist in der Abb. 60 dargestellt. Prinzipiell ist an der Konstruktion nichts Neues zu ersehen — man erkennt das Vorhandensein eines Heizmantels mit Zu- und Abflußstutzen, des

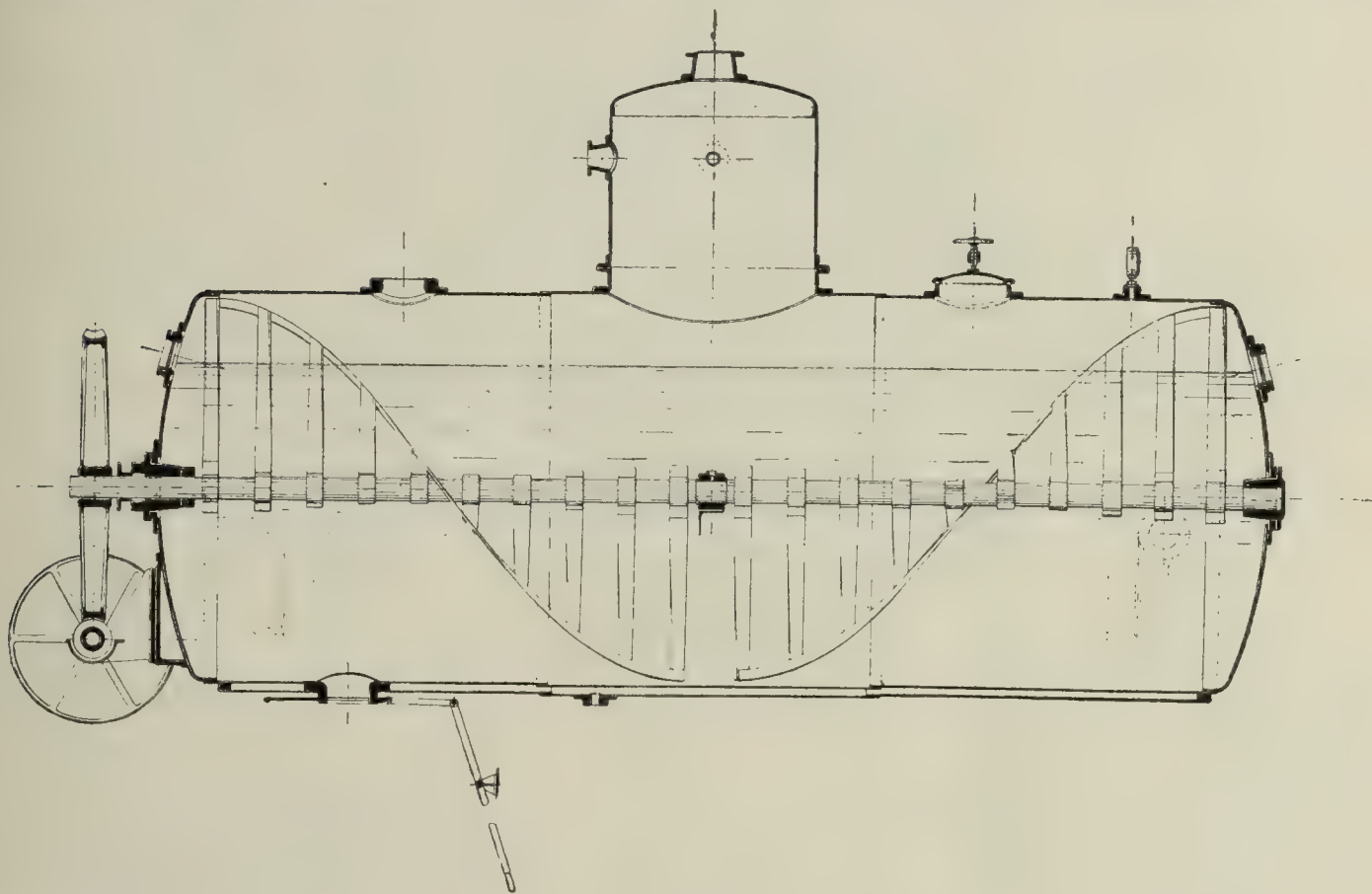


Abb. 61.

Autoklavenmantels mit aufgesetztem Deckel und die Anordnung eines Rührwerks, dessen Welle mittels Stopfbüchse den Deckel durchdringt. Die Ausgestaltung des Rührers im Innern richtet sich ganz nach dem jeweiligen Verwendungszweck.

Es ist schwer, eine scharfe Grenze zu ziehen zwischen den gewöhnlichen Kochkesseln und Autoklaven; denn man kann nicht gut sagen, daß ein Kessel, welcher für 4 *Atm.* inneren Überdruck bestimmt ist, nur ein Kochkessel sei und kein Autoklav, während andererseits Gefäße, die mit 15 und mehr *Atm.* innerem Überdruck arbeiten, gewöhnlich nur als Kochkessel bezeichnet werden. Angesichts der Unsicherheit dieser Grenzen sei es gestattet, in das Gebiet dieser Ausführungen auch liegende Autoklaven mit oder ohne Rührwerk aufzunehmen.

Abb. 61 zeigt einen solchen liegenden Druckkessel größter Art mit maschinell angetriebenem Rührwerk. Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, besitzt der Autoklav auf dem Unterteil seines Umfanges einen äußeren Heizmantel. Das Äußere dieses Apparates entspricht einem normalen liegenden Dampfkessel mit Mannlöchern, Kontrollstutzen, Dampfdom und Schaugläsern.

In der Papierindustrie werden kugelförmige Autoklaven verwendet, um die Lumpen durch Behandlung mit Alkalien unter Druck für die Verarbeitung vorzubereiten. Auch die Rohstoffe zur Herstellung von Zellstoff, wie Holz, Stroh, Schilf u. s. w., werden regelmäßig in großen Druckkesseln in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel unter Anwendung von Druck und Wärme in die geeignete Form für die Verarbeitung gebracht.

In Abb. 62 ist ein solcher großer Kochkessel mit den erforderlichen Antriebs- und Zusatzeinrichtungen angegeben. Die Kugel hat einen ungefähren Durchmesser

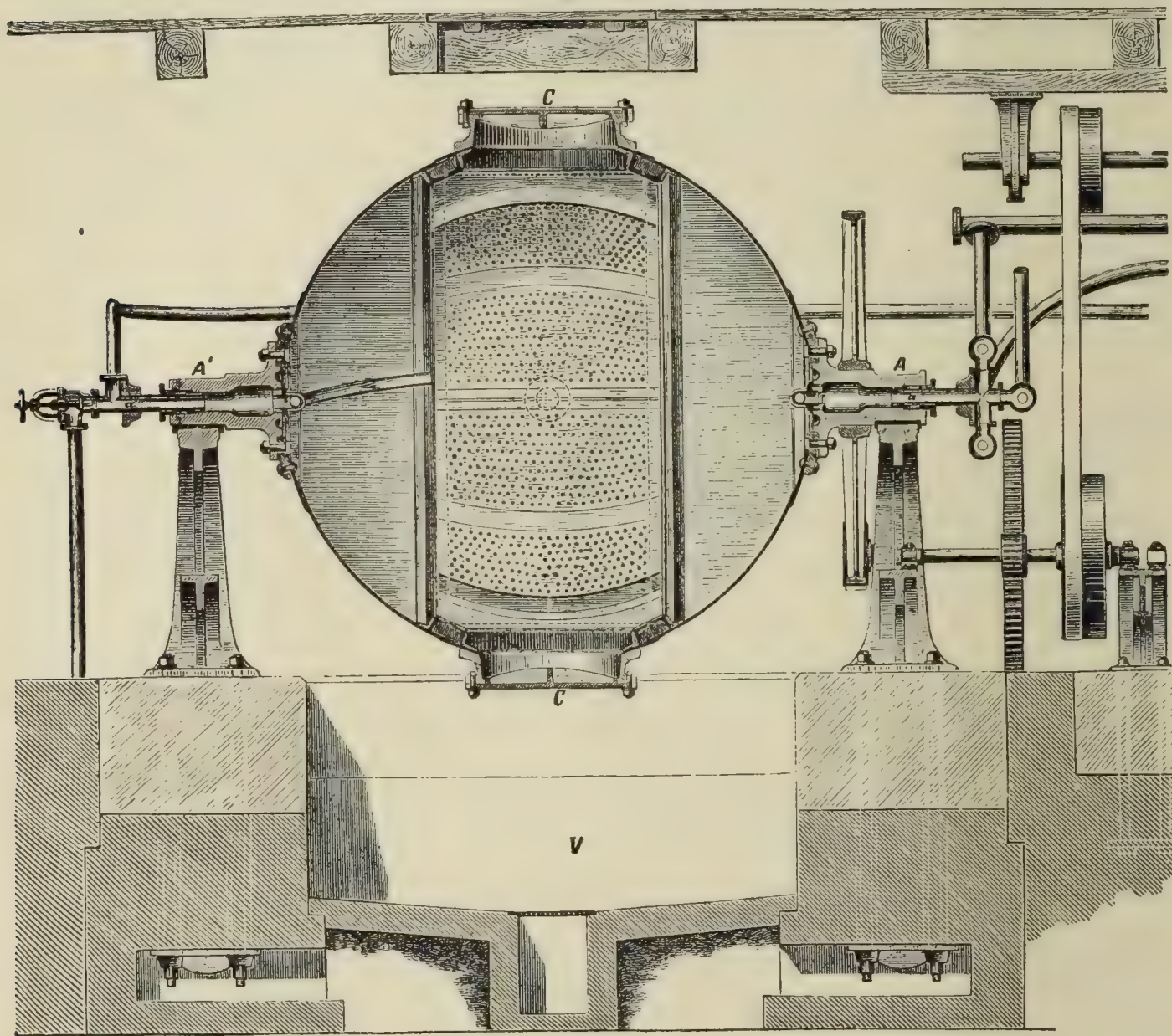


Abb. 62.

von 2,35 *m*, wird aber sehr oft auch erheblich größer ausgeführt. Der Kessel ruht in zwei hohlen gußeisernen Zapfen *AA*¹ in kräftigen Lagerböcken. Zum Füllen und Entleeren des Kessels dienen die Mannlöcher *CC*. Die Zuführung des Heizmittels, in diesem Falle gespannten Wasserdampfes, erfolgt durch die Zapfen *A* und *A*¹. In gleicher Weise können die beim Kochen zuzusetzenden Reagenzien oder das Waschwasser durch die Zapfen *A* und *A*¹ eingeführt werden. Ist der Kochprozeß beendet, werden die Mannlöcher *CC* geöffnet, worauf der Inhalt in die Grube *V* selbsttätig entleert wird.

Autoklaven größerer Art werden in der Celluloseindustrie angewendet, z. B. bei der Herstellung von Sulfitecellulose nach dem MITSCHERLICHschen Verfahren.

Die Autoklaven (Cellulosekocher) können liegend oder stehend angeordnet sein. Ein liegender Kocher, dessen Länge bis zu 20 m, und dessen Durchmesser bis zu 5 m betragen kann, ist in Abb. 63 wiedergegeben. Der schwere Kessel ruht auf den

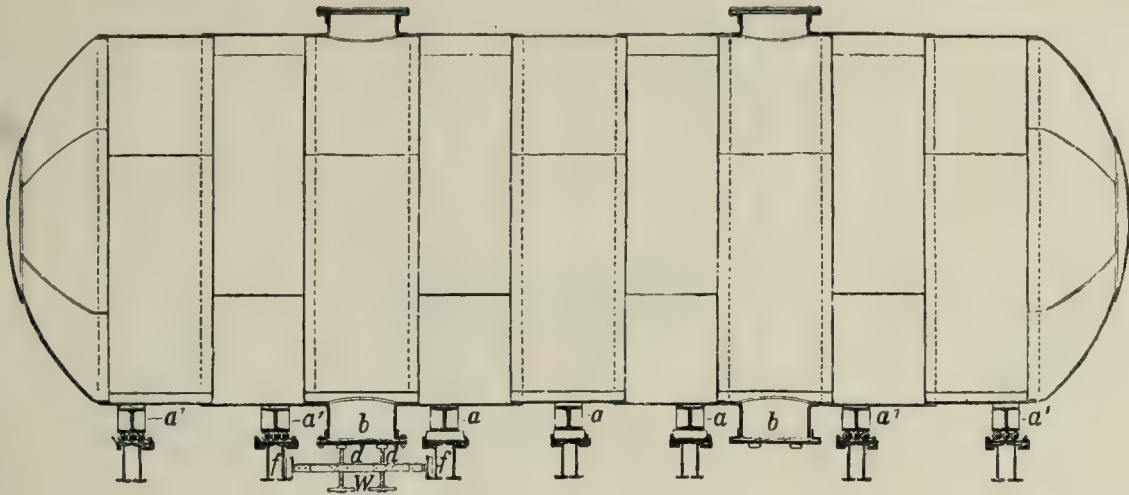


Abb. 63.

starken Füßen a und a^1 . Die Füße a sind mit den Unterstützungsträgern f fest verbunden; die Füße a^1 dagegen ruhen auf Rollenlagern, um der bei der Erhitzung auftretenden nicht unbeträchtlichen Ausdehnung Folge leisten zu können; b bedeuten

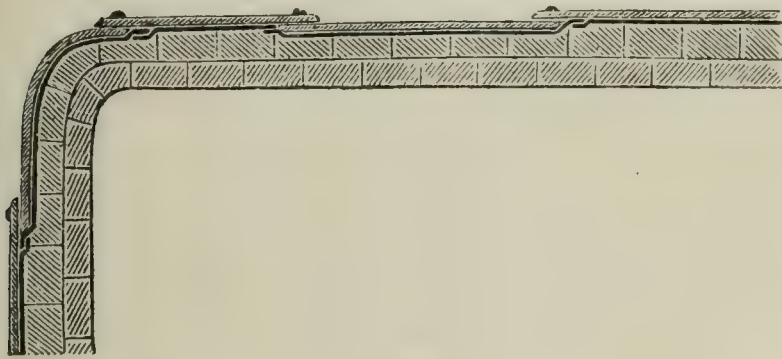


Abb. 64.

die Mannlöcher zum Entleeren und Füllen. Das Innere des Autoklaven ist entsprechend seinem Verwendungszweck mit einer Schutzschicht versehen. Das bei kleineren Autoklaven ohne weiteres angängige und vielfach ausgeführte Emaillieren läßt sich bei Kesseln der vorbeschriebenen Größe nicht durchführen. Man muß, da die Emaille ohnehin einen sehr unsicheren Schutz darstellt, der auf die Dauer keine Gewähr bietet, zu andern Mitteln greifen. In dem vorliegenden Falle ist der eiserne Mantel mit einer Bleifolie innen ausgekleidet. Auf diese Bleifolie wird ein säurefester Zement aufgestrichen und auf diesen Zement wird eine doppelte Lage von säurefesten Steinen aufgebracht, wie man aus der Abb. 64 ersehen kann. Entsprechend der komplizierten Art des angewandten Schutzmittels sind naturgemäß auch die Öffnungen für die Mannlöcher, Abflußstutzen und die Ein- und Auslaßstutzen für die Reagenzien und Heizmittel auszugestalten.

Ein Autoklav stehender Anordnung, der den gleichen Zwecken dient, ist in den Abb. 65 und 66 dargestellt. Man erkennt, daß der äußere Mantel durch eine

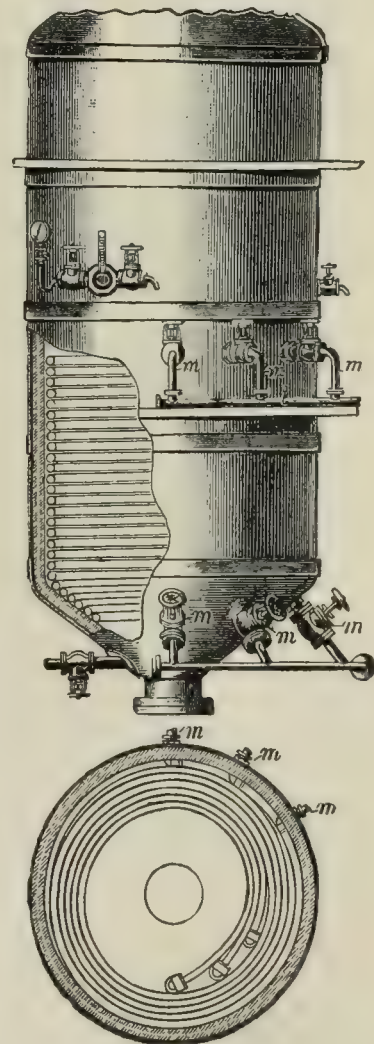


Abb. 65 und 66.

innere doppelte Schutzauskleidung vor den Angriffen der Reagenzien geschützt ist. Die Erhitzung des Inhaltes wird durch eine Dampfschlange hervorgebracht, welche in dichten Windungen dem Innenmantel anliegt. Durch die Stutzen *m* in halber

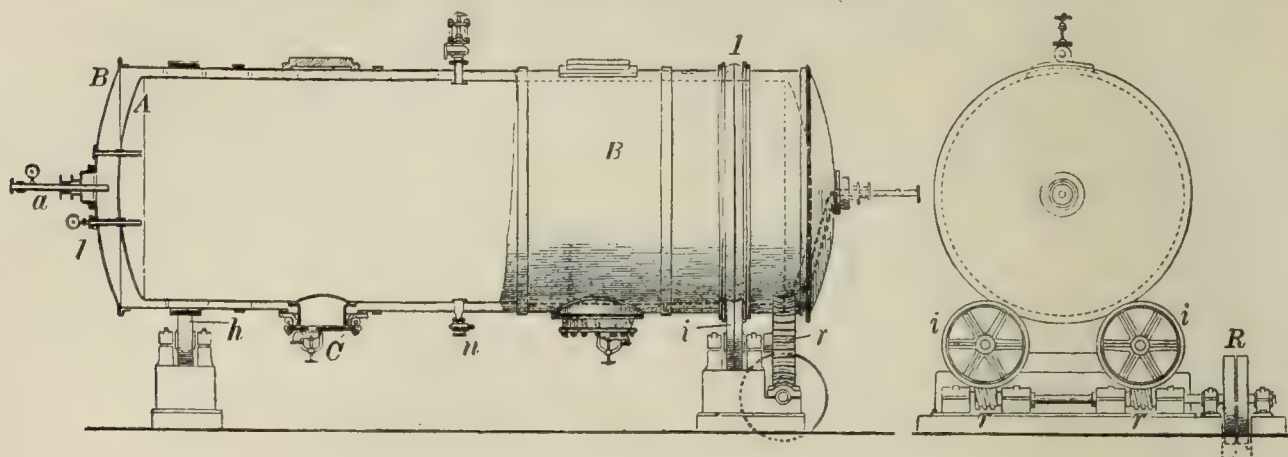


Abb. 67 und 68.

Höhe des Autoklaven strömt der Heizdampf hinzu, und durch die korrespondierenden Abflußstutzen *m* wird das Kondenswasser abgeführt. Das Füllen und Entleeren des Apparates erfolgt in ähnlicher Weise.

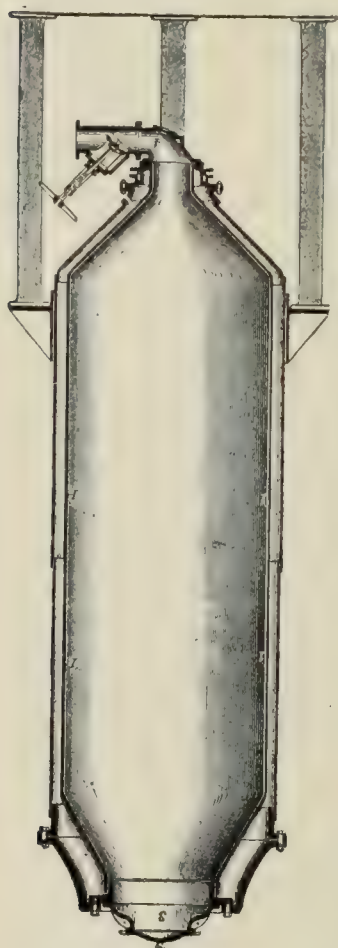


Abb. 69.

In den Abb. 67 und 68 sei ein Autoklav dargestellt, welcher in ähnlicher Weise wie die Kugelkocher der Abb. 62 in Drehung versetzt werden kann. Auf den äußeren Mantel *B* des Autoklaven sind starke Laufringe *h* und *I* aufgesetzt, welche durch Laufrollen *i* unterstützt werden. Das Gewicht des gesamten Apparates ruht also auf den vier Laufrollen *i*. Gleichachsig mit zweien dieser Laufrollen sind Schneckengetriebe *r* angeordnet, die durch Riemenscheibenantrieb *R* die Bewegung vermitteln. Der Apparat wird nur durch die Reibung der Rollen *i* an dem Laufring *I* in Drehung versetzt. Die Heizmäntel *B* dienen hier auch zur Erzeugung der SALOMON-BRÜNGGERSchen Schutzschicht im Innern von *A*, aber vor allem zum Kochen des Inhaltes selbst und werden hierfür noch mit einem Isoliermaterial umhüllt.

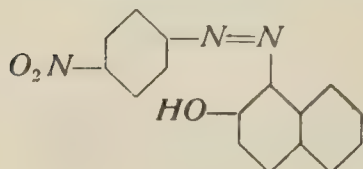
Abb. 69 zeigt einen ebenfalls in der Zellstoffindustrie benutzten vertikalen, feststehenden Kocher mit äußerem Heizmantel.

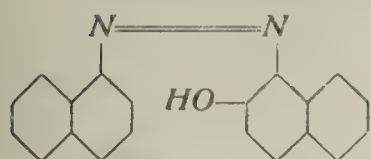
Beispiele von Druckkesseln aus einer ganzen Anzahl chemischer Industrien ließen sich ohne Zwang zu Dutzenden hier anführen. Das wesentliche aller Autoklaven, nämlich der druckfeste Mantel und die übrigen Zubehörteile kehren bei allen gleichmäßig wieder. Es dürfte sich deshalb erübrigen, die Zahl der Beispiele von Apparaten gleicher Anordnung und Ausführung zu vermehren.

F. A. Bühler.

Autolechtorange und -orange (BASF) sind Pigmentfarbstoffe.

Autolrot BL, BGL in Teig (BASF) ist Paranitranilinrot in Substanz und dient als Zinnoberersatz im Indigoätzdruck sowie namentlich als absolut wasser-, sehr licht- und ziemlich kalkechte Lackfarbe auf Blanc fixe-Substrat.





Autolrot RL, RLP (BASF) ist Naphthylaminbordeaux in Substanz für Indigoätzdruck sowie zur Herstellung von wasser- und kalkechten Lackfarben, die ziemlich lichtecht, aber nur mäßig sprit- und ölecht sind.

Ristenpart.

Automobillagermetall, s. Lagermetall.

Oberhoffer.

Automors (AUTOMORS G. m. b. H., Charlottenburg), 1909 mit großer Reklame als Desinfektionsmittel in den Handel gebracht, entpuppte sich nach den Untersuchungen von RICHTER (*Ap. Z.* 24, 780) und FLEMMING (*Z. angew. Ch.* 22, 2045) als identisch mit dem bereits 1902 eingeführten und inzwischen in Vergessenheit geratenen Sanatol, einer durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf rohe Carbol-säure hergestellten braunschwarzen Lösung von sulfoniertem, phenolhaltigem Teeröl. Der Gehalt des Automors an freier H_2SO_4 betrug nahezu 15 %. Mit dem Aussetzen der Reklame schwand auch der Erfolg des Präparats.

Zernik.

Autoxydation s. Oxydation.

Auxilium medici (KÖNIGSWARTER & EBELL, Hannover), nach besonderem Verfahren haltbar gemachte 3 % ige Wasserstoffsuperoxydlösung. Nach RICHTER enthält das Präparat Phosphate und außerdem nicht unerhebliche Mengen freier organischer Säure — 4mal so viel als nach dem *D. A. B.* zulässig ist. Neuerdings angeblich säurefrei im Handel.

Zernik.

Auxolin ist die Bezeichnung für ein Kopf- und Haarwasser, das von F. WOLFF & SOHN, Karlsruhe, mit großer Reklame angepriesen wird. Es besteht aus einer Auflösung von 0,75 % Kaliseife und 3 % Ricinusöl in 60 % igem Spiritus (dazu Parfüm).

F. Ullmann.

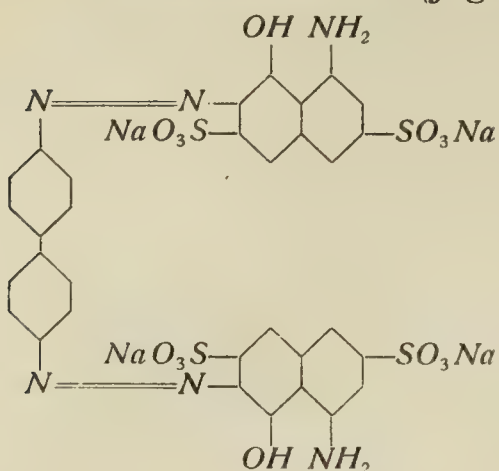
Aventuringlas s. Glas.

Avogadrosche Hypothese. Der von AVOGADRO 1811 aufgestellte Satz sagt: In gleichen Raumteilen aller Gase sind bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleichviel Moleküle enthalten. Diese überaus wichtige Annahme, auf welche sich alle Molekulargewichtsbestimmungen aus der Dampfdichte aufbauen und welche einen Grundpfeiler der heutigen Chemie bildet, ist erst spät allgemein angenommen worden. Die Zeitgenossen von AVOGADRO wollten sich meist nicht dazu verstehen, die von der AVOGADROSCHEN Regel geforderte Unterscheidung zwischen Atom und Molekül zu machen; später wurden die sog. „anormalen“ Dampfdichten von Salmiak, Phosphorpentachlorid u. s. w. dagegen ins Feld geführt. Das Verdienst von ST. CANNIZARO in erster Linie ist es, diese Widersprüche aufgeklärt zu haben. Heutzutage zieht man umgekehrt, wenn in einem Falle die AVOGADROSCHEN Regel nicht erfüllt zu sein scheint, den Schluß, daß in dem betreffenden Gase andere Molekülarten vorhanden sind, als man zuerst annahm.

Literatur: C. GRAEBE, Der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie, *J. pr. Ch.* 87, 145 [1912].
K. Arndt.

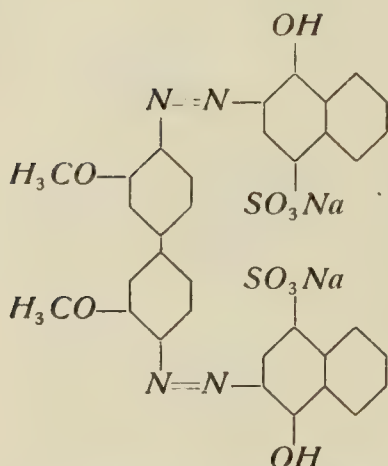
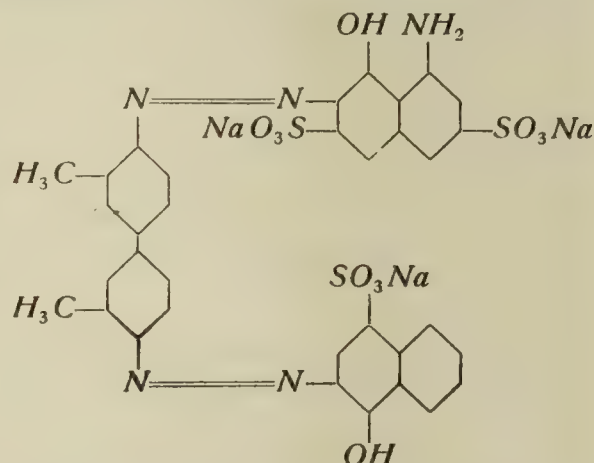
Azide sind die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, s. d. Über Verwendung s. Explosivstoffe.

Azidinfarbstoffe (*Jäger*) sind durchweg substantive Baumwollfarbstoffe.



Azidinblau 2B, Disazofarbstoff aus Benzidin und 2 Mol. Aminonaphtholdisulfosäure H, dargestellt nach *D. R. P.* 74593 [1890] (*Friedländer 3*, 684). Graues Pulver, in Wasser mit violetter Farbe, in Alkohol nicht löslich. Die Färbung auf Baumwolle ist reib- und alkali-echt, aber sehr wenig lichtecht. Durch Nachkupfern lichtechter. Die Marke 3B ist röter und aus Tolidin und 2 Mol. Aminonaphtholdisulfosäure H hergestellt und besitzt sonst die gleichen Eigenschaften wie 2B.

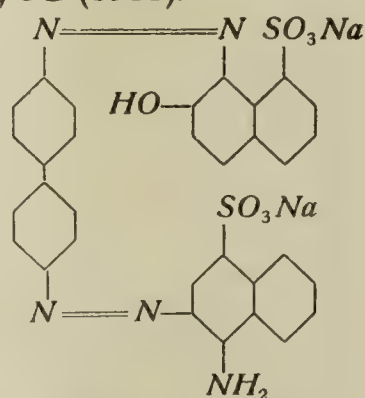
Azidinblau BX ist hergestellt aus diazotiertem Tolidin, das mit Aminonaphtholdisulfosäure H und α -Naphtholsulfosäure NW gekuppelt ist. Auch für Halbwolle und Halbseide geeignet, sonst gleiche Eigenschaften wie die obigen Marken.



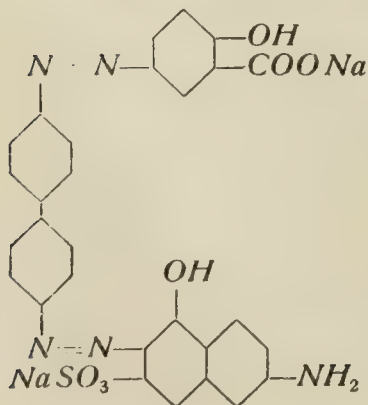
Azidinblau BA aus Dianisidin und 2 Mol. 1-Naphthol-4-sulfosäure nach *D. R. P.* 38802 [1885] (*Friedländer 1*, 488). Die ziemlich unechte Färbung wird durch Nachkupfern mit Bezug auf Licht und Reiben sowie Waschen echter, dafür aber grüner und stumpfer. Ihrer Billigkeit wegen noch auf Baumwolle, Halbwolle und Halbseide verwendet. Beim Erwärmen röter, beim Erkalten wieder blau.

Verwandte Azidinblauarken sind 3RN (1908), BAR, 3BC (1909), C4B (1910), DC4B, 3G, 5G (1911).

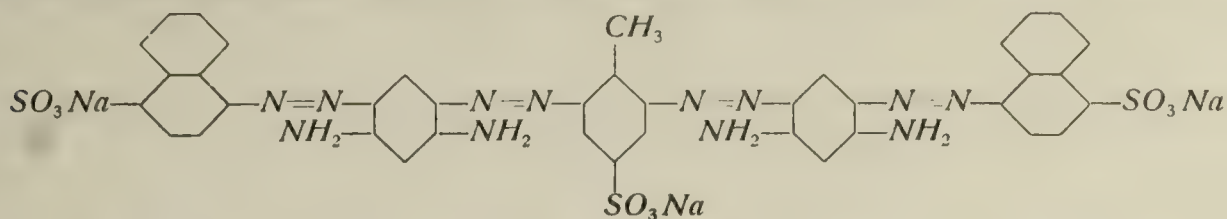
Azidinbordeaux, substantiver Disazofarbstoff aus Benzidin als Diazo- und 2-Naphthol-8-sulfosäure sowie Naphthionsäure als Azokomponente. Dargestellt nach *D. R. P.* 62659, (*Friedländer 3*, 696). Grünes Pulver, in Wasser kirschrot, in Alkohol blaurot löslich. Billiges direktes Bordeaux auf Baumwolle von sehr mäßigen Echtheiten, abgesehen von der sehr guten Alkali-echtkeit. Auf Wolle und Seide gefärbt echter.



Azidinbraun M, substantiver Disazofarbstoff aus Benzidin als Diazo- und Salicylsäure sowie Aminonaphtholsulfosäure γ als Azokomponente (*Cassella, D. R. P.* 57857, *Friedländer 5*, 955). Braunes Pulver. Färbt Baumwolle unter Zusatz von Soda und Glaubersalz braun und wird durch Nachbehandeln mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat oder durch Diazotieren auf der Faser und Entwickeln mit Phenylendiamin oder β -Naphthol sehr gut wasch- und walkecht. Deshalb gern so auf lose Baumwolle gefärbt.



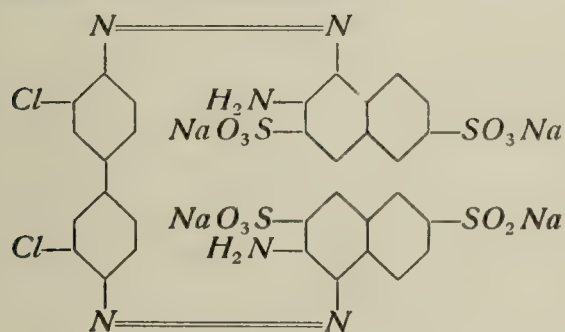
Azidinbraun T2R, substantiver Tetrakisazofarbstoff aus der 1, 2, 6, 4-Toluylen-diaminsulfosäure, gekuppelt mit 2 Mol. Phenylendiamin nach *D. R. P.* 51662 (*Fried-*



länder 2, 369), als Diazo- und 2 Mol. Naphthionsäure als Azokomponente, *D. R. P.* 58657 (*Friedländer* 3, 738). Braunes Pulver, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Lichtechtheit gering, Säure-, Alkali- und Bügelechteit gut.

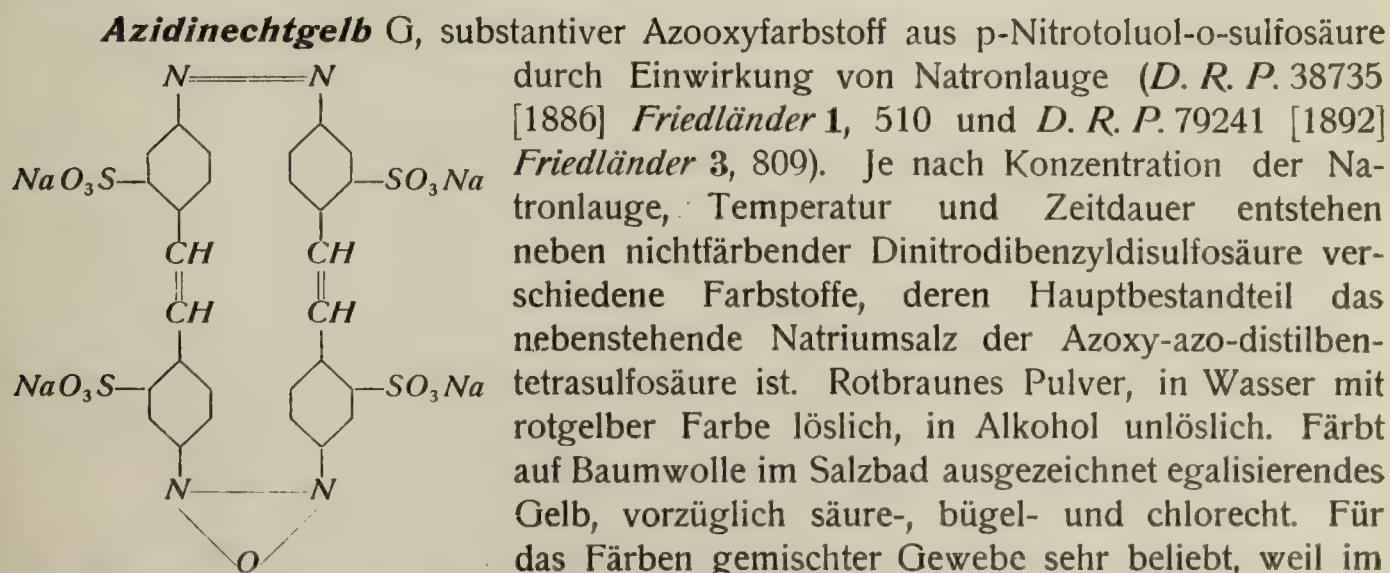
Andere verwandte Azidinbraunmarken sind 3G, 5G (1908), gut licht- und säureecht, färben Halbwole und Halbseide seitengleich; auch für Kunstseide; R, ziemlich licht- und waschecht; PNB (1909), sehr wasch- und walkecht, wenn mit diazotiertem Paranitranilin gekuppelt; NBB (1910), sehr billig, für Nachbehandlung mit Metallsalzen geeignet; B (1911), gut egalierend, alkali-, säure- und lichtecht, letzteres noch besonders durch Nachbehandlung mit Metallsalzen; 3GC, FW (1911), letzteres rein weiß zu ätzen. ED, DD, VD, FD, ZD, AJ, PG (1912) gut egalierend, das letztere besonders echt.

Azidinbrillantblau 12B, 1911, wird im Glaubersalzbade unter Zusatz von Essigsäure oder Ameisensäure gefärbt und eignet sich auch für Leinen, Ramie, Jute-, Kunst- und Naturseide.



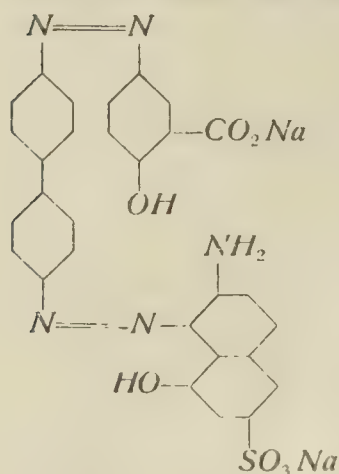
Azidinbrillantrot 8B, substantiver Disazofarbstoff aus Dichlorbenzidin und 2 Mol. Amido-R-Säure. Dichlorbenzidin wird nach *D. R. P.* 94410 (*Friedländer* 4, 73) dargestellt. Rotes Pulver, in Wasser mit blauroter Farbe löslich, in Alkohol unlöslich. Färbt Baumwolle im Sodalalzbade, auch für Kunstseide.

Azidinechtblau FFB (1912), eignet sich wegen seines guten Egalisierungsvermögens für die Apparetefärberei und wegen seiner Lichtechtheit zur Herstellung heller Töne. Ähnliche Eigenschaften haben die Marken FFG und LCG (1913).



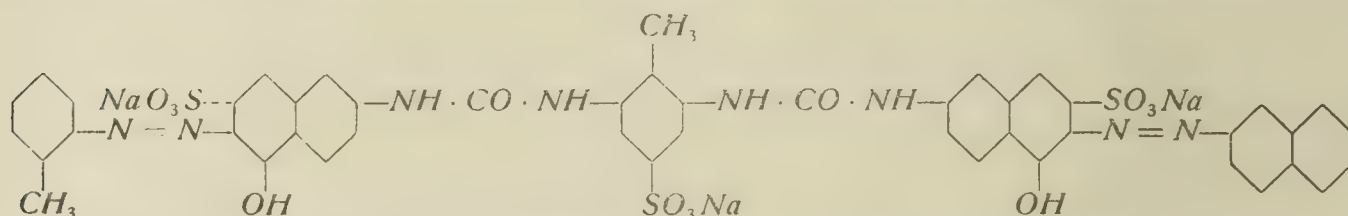
Azidinechtgelb G, substantiver Azooxyfarbstoff aus p-Nitrotoluol-o-sulfosäure durch Einwirkung von Natronlauge (*D. R. P.* 38735 [1886] *Friedländer* 1, 510 und *D. R. P.* 79241 [1892] *Friedländer* 3, 809). Je nach Konzentration der Natronlauge, Temperatur und Zeitdauer entstehen neben nichtfärbender Dinitrodibenzylidisulfosäure verschiedene Farbstoffe, deren Hauptbestandteil das nebenstehende Natriumsalz der Azoxy-azo-distilbentetrasulfosäure ist. Rotbraunes Pulver, in Wasser mit rotgelber Farbe löslich, in Alkohol unlöslich. Färbt auf Baumwolle im Salzbad ausgezeichnet egalisierendes Gelb, vorzüglich säure-, bügel- und chlorecht. Für das Färben gemischter Gewebe sehr beliebt, weil im neutralen Bade fast nur die Baumwolle und nur im sauren Bade auch die tierische Faser angefärbt wird. Andere verwandte Marken sind CA, CB, CF, CI (1909), H W (1910), M (1911).

Azidinechtrot F, substantiver Disazofarbstoff aus Benzidin und Salicylsäure einerseits und Aminonaphtholsulfosäure γ andererseits (*D. R. P.* 57857 [1889], *Friedländer* 5, 955). Braunrotes Pulver, in Wasser und Alkohol mit roter Farbe löslich, färbt Baumwolle im Sodasalzbade vorzüglich lichtecht, daher auch für Leinen, Plüsch- und Möbelstoffe verwandt. Durch Nachbehandeln mit Fluorchrom wird die Färbung wasch-, walk- und säureechter. Die Hauptverwendung hat der Farbstoff aber für Wolle zur Erzielung echter Krapprot auf Militärhosenstoffen und orientalischen Kopfbedeckungen (Fez). Er wird in neutralem Glaubersalzbade gefärbt und mit Fluorchrom oder Bichromat nachbehandelt. Seide wird in essigsaurem Bade gefärbt.



Die neueren Marken 6BF und 12BF (1912) sind Baumwollfarbstoffe von guter Säureechtheit, von besonderem Wert auch für das Färben gemischter Gewebe, da sie die Baumwolle tiefer als die tierische Faser anfärben. Sie sind mit Hydrosulfit weiß ätzbar.

Azidinechtscharlach 4BS, substantiver tertiärer Disazofarbstoff, erhalten durch Einwirkung der Diazokomponenten des o-Toluidins und des β -Naphthylamins auf

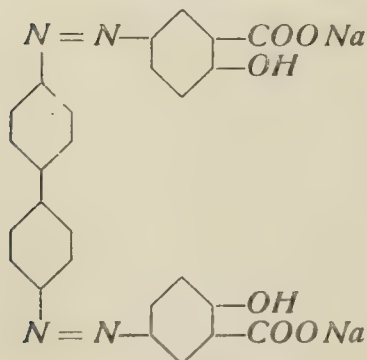


die Azokomponente der Sulfo-m-toluylendiain-dicarbonyl-bis-oxynaphthylamin-disulfosäure (*D. R. P. a. J.* 11718 [1909]). Rotbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt auf Baumwolle ein direktes Scharlach von vorzüglicher Säureechtheit, daher für Deckensatins und Matratzenstoffe geeignet. Auch für Halbwolle, Halbseide, Kunstseide von Interesse. Durch Hydrosulfit rein weiß ätzbar.

Verwandte Marken sind: 7BS aus 2 Mol. β -Diazonaphthalin, GGS aus 2 Mol. o-Diazotoluol und der gleichen Azokomponente, ferner EGS, E4BS, E5BS, E7BS und Azidinechtorange ES, 1913.

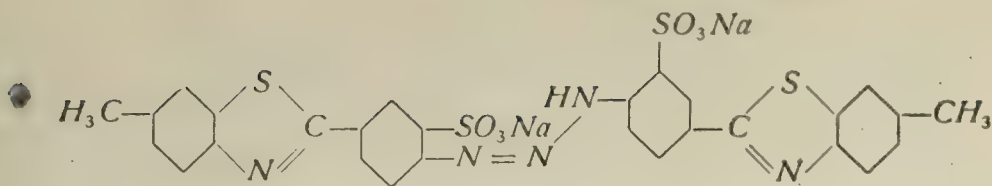
Azidinechtschwarz M (1912), substantiver Baumwollfarbstoff, der sich durch seine bessere Lichtechtheit und schönere Nuance vor den älteren Azidinschwarz auszeichnet und auch für Halbwolle, Halbseide und Kunstseide sowie seiner guten Löslichkeit wegen in der Apparatfärberei verwandt wird.

Azidingelb CP ist gleich Aurophenin O (*M. L. B.*).



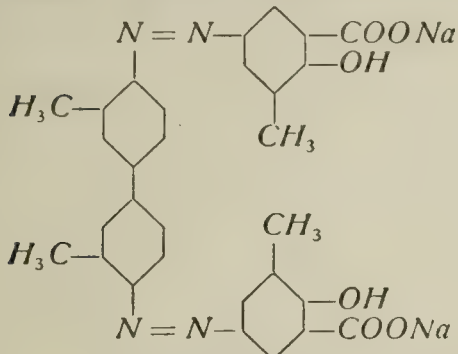
Azidingelb C, substantiver Disazofarbstoff aus Benzidin und 2 Mol. Salicylsäure (*D. R. P.* 31658 [1884], *Friedländer* 1, 465). Gelbbraunes Pulver, in Wasser schwer löslich. Der älteste gelbe, substantive Farbstoff. Färbt im Seifenbad ein sehr lichtechtes klares Gelb auf Baumwolle, dessen Lichtechtheit durch Kupfersalze, gegen die der Farbstoff äußerst empfindlich ist, noch gesteigert wird. Die übrigen Echtheiten sind mäßig. Färbt Halbseide seitengleich.

Azidingelb 5G, substantiver Disazofarbstoff aus 2 Mol. Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure (*D. R. P.* 53935 [1889], *Friedländer* 2, 296). Gelbbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt Baumwolle und Seide im Seifenbad oder in neutralem Salzbade, Seide auch schwach essigsauer. Die Färbung ist nicht licht-



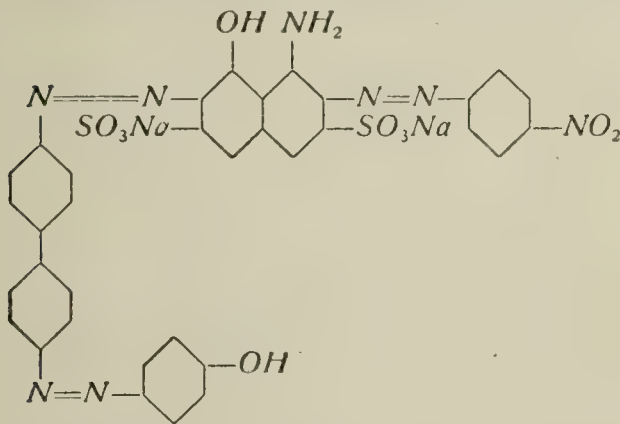
echt, zwar seifenecht, aber durch Ätzalkali (im Gegensatz zu Soda und Ammoniak) sowie durch Säuren wird sie

gerötet. Phenole lassen sich daher mit Natronlauge unter Anwendung von Thiazolpapier titrieren, das durch Tränken mit der Farbstofflösung erhalten wird.



Azidingelb R, substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und 2 Mol. o-Kresotinsäure (A. P. 394811 [1888]). Hellbraunes Pulver, färbt ein direktes klares Gelb auf Baumwolle, sehr licht- und ziemlich waschecht. Halbseide wird seitengleich gefärbt.

Azidingrün 2B, substantiver Trisazofarbstoff aus Benzidin, Phenol und mit Diazoparanitranilin kombinierter Aminonaphtholdisulfosäure H (D. R. P. 66351 [1891]).



Dunkles Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt auf Baumwolle ein direktes Grün von mäßiger Echtheit. Auch auf Halbwolle, Halbseide sowie in der Apparate- und Kunstseidenfärberei verwandt.

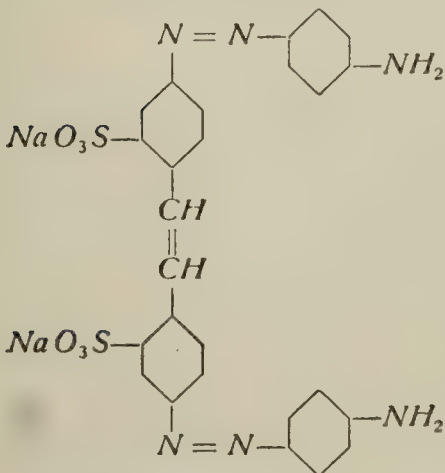
Azidingrün 2G (D. R. P. 66351 [1891], *Friedländer 3*, 677) enthält statt Phenol Salicylsäure. Die Färbung auf Baumwolle wird durch Nachbehandeln mit Fluorchrom sehr walkecht. Die Färbungen auf Wolle

und Seide in schwach saurem Bade sind an sich viel echter als die auf Baumwolle. Halbseide wird in schwach alkalischem Bade gefärbt.

Azidingrün G und B sind verwandte Marken.

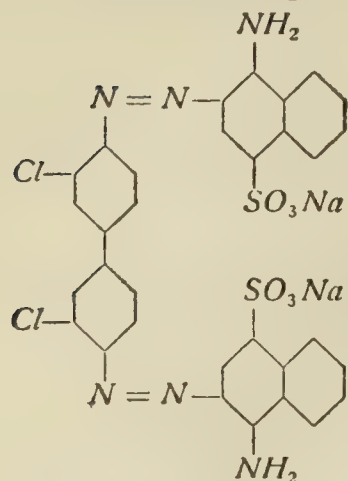
Azidinkarbon 2B und G, 1913, sind billige Schwarz von guter Farbstärke. Die blaustichige Marke wird durch Nachbehandeln mit Diazo-p-nitranilin gut wasch- und walkecht und deckt in Halbwolle und Halbseide die vegetabilische Faser stärker. Die G-Marke ist säure- und appreturecht, eignet sich daher besonders für Futterstoffe und als Untergrund für Anilinoxydationsschwarz. Durch Nachbehandeln mit Formaldehyd und Chromkali wird die Färbung wasch- und walkecht. Sie wird auch in der Apparate- und Kunstseidenfärberei verwandt.

Azidinorange D2R, substantiver Disazofarbstoff, dargestellt nach (D. R. P. 59290 [1890], *Friedländer 3*, 811), indem 16 kg p-Nitrotoluolsulfosäure und 8 kg p-Phenylendiamin in 50 l kochendem Wasser gelöst und mit 12 kg Natronlauge 40° Bé. kondensiert werden. Braunes Pulver, in Wasser löslich, in Alkohol fast unlöslich, färbt direkt auf Baumwolle aus neutralem Bade ein rötliches bis bräunliches Orange von geringem Werte, das diazotiert und entwickelt mit β-Naphthol ein Bordeaux, mit Resorcin oder Phenylendiamin ein Braun, mit α-Naphthylamin ein Schwarz ergibt. Die erzielten Färbungen sind, abgesehen von der guten Alkaliechtheit, mäßig licht- und waschecht.



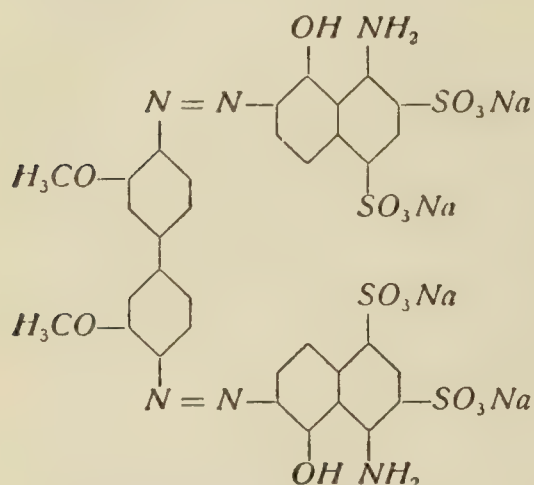
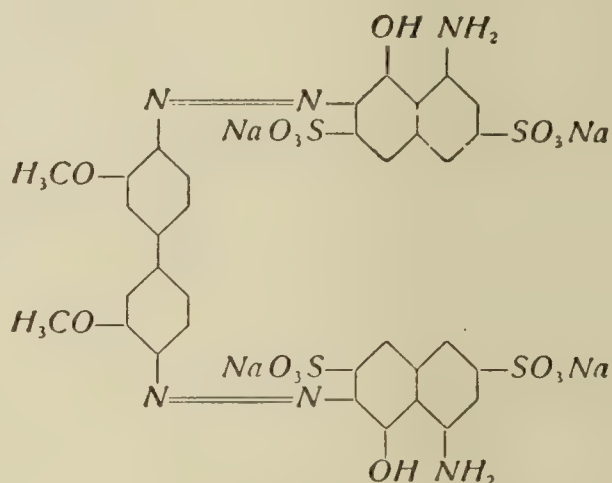
Azidinorange G ist gleich Alkaliorange GT (*Wülfing*), Bd. I., 221.

Azidinorange R ist gleich Alkaliorange RT (*Wülfing*), Bd. I., 221.



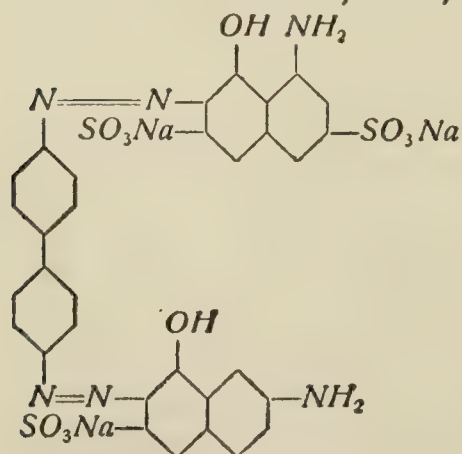
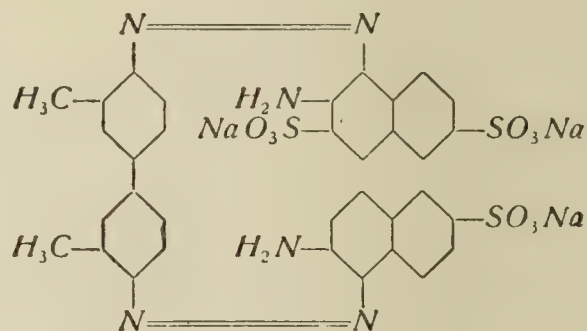
Azidinpurpurin 10B, substantiver Disazofarbstoff aus Dichlorbenzidin und 2 Mol. Naphthionsäure (*D. R. P.* 94410, *Friedländer* 4, 73). Braunrotes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt direkt ein klares Rot.

Azidinreinblau, substantiver Disazofarbstoff aus Dianisidin und 2 Mol. H-Säure (*D. R. P.* 74593, *Friedländer* 3, 684). Blauschwarzes Pulver, in Alkohol unlöslich. Lebhaftes Blau, gut egalisierend, sehr bügel-, alkali- und säureecht, aber mäßig lichteht.



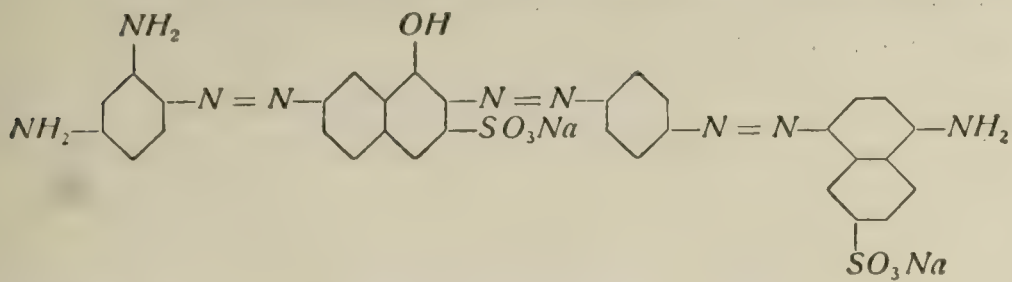
Azidinreinblau FF, substantiver Disazofarbstoff (1894) aus Dianisidin und 2 Mol. 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure. Noch lebhafteres Blau als das vorige. Durch Nachkupfern grüner und lichtehter. Sehr gut sind auch hier Bügel-, Alkali- und Säureechtheit. Auch für Leinen, Halbwolle, Halbseide und Kunstseide verwendet.

Azidinscharlach R, substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und je 1 Mol. β -Naphthylamindisulfosäure R und β -Naphthylaminsulfosäure Br. (*D. R. P.* 41095, *Friedländer* 1, 476). Braunes Pulver, färbt Baumwolle im Seifenbade rot, mäßig echt. Auch für Halbwolle und Halbseide. Die Marke G, 1913, ist säureecht.



Azidinschwarz BHN, substantiver Disazofarbstoff aus Benzidin und je 1 Mol. Aminonaphtholsulfosäure γ und H-Säure (*Cassella, D. R. P.* 68462, *Friedländer* 3, 674). Graublaues Pulver, gibt direkt gefärbt ein billiges Blau auf Baumwolle. Diazotiert und mit Diamin CJ (m-Phenylendiamin) oder Resorcin oder β -Naphthol entwickelt, entstehen billige wasch- und säureechte Schwarz. Gern in der Apparetfärberei verwendet wegen des guten Durchfärbevermögens.

Azidinschwarz FF extra, substantiver Trisazofarbstoff aus p-Phenylendiamin,



gekuppelt mit je 1 Mol. α -Naphthylaminsulfosäure Cl und 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure (γ), wieder diazotiert und ge-

kuppelt mit m-Phenylendiamin (*D. R. P.* 131986 und 131987, *Friedländer* 6, 1008, 1009). Braunschwarzes Pulver, in Wasser violettschwarz löslich, in Alkohol unlöslich. Färbt direkt auf Baumwolle ein billiges, tiefes, deckkräftiges, gut egalisierendes Schwarz von guter Bügel-, Alkali- und Säureechtheit. Mit Chromkali und Formaldehyd nachbehandelt, wasch- und walkecht. In Halbwole und Halbseide wird die Baumwolle mehr gedeckt; deshalb gern mit Naphthylaminschwarz für gemischte Gewebe gebraucht. Auch für Kunstseide und Apparetefärberei bevorzugt.

Mit den beiden vorigen verwandt sind die Marken:

2B extra (1908), gern mit diazotiertem Paranitranilin nachbehandelt;

F extra und CF extra (1909), sollen die Blume des Blauholzschwarz erreichen;

A extra und G extra (1909), eignen sich wegen ihres vorzüglichen Verhaltens beim Appretieren zum Färben von Futterstoffen;

OFFC (1910) färbt Halbwole in neutralem Glaubersalzbad seitengleich.

PBS extra (1910), vorzüglich säureecht, für Überfärbezwecke und zum Anfärben der Baumwolle in der Walke geeignet, da die Wolle bei Handwärme nicht angefärbt wird;

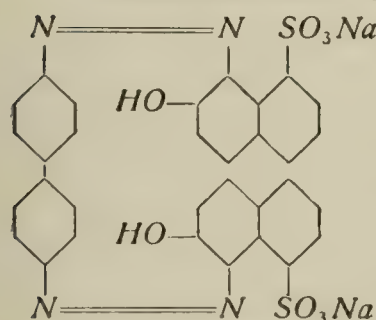
OIWF (1911), auch in starken Färbungen nicht bronzierend, durch Kuppelung hervorragend wasch- und walkecht;

PRF extra (1911), gut säureecht, als Blauholzersatz empfohlen; eignet sich sowohl für die Chromkali- und Formaldehydnachbehandlung als für die Kuppelung;

OSA (1912), billiges säure-, wasch- und bügelechtes Schwarz, als Ersatz für Blauholz empfohlen;

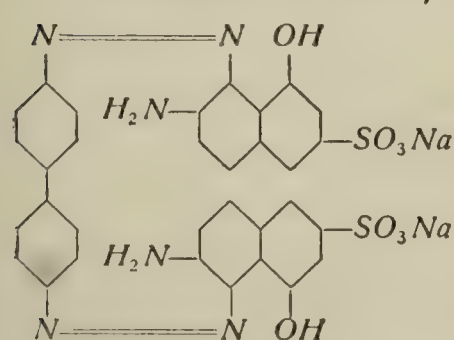
PFF und P2B (1912) entsprechen in ihren Färbe- und Echtheitseigenschaften der Marke 2B extra. Wegen ihres guten Verhaltens beim Appretieren und Lüstrieren werden sie gern in der Nähgarn- und Eisengarnindustrie verwendet.

Azidinviolett R, substantiver Disazofarbstoff aus Benzidin und 2 Mol.



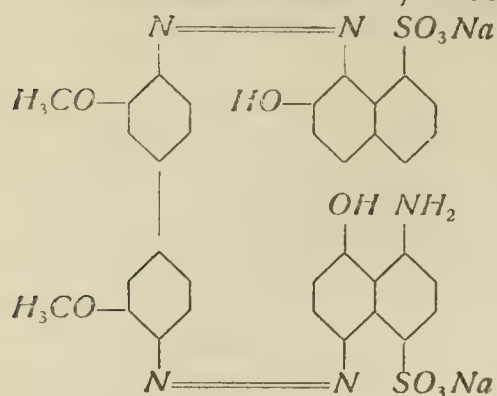
2-Naphthol-8-sulfosäure. Letztere wird gewonnen nach *D. R. P.* 30077 (*Friedländer* 1, 371) und nach *D. R. P.* 18027 (*Friedländer* 1, 364) gekuppelt. Braunes Pulver, färbt Baumwolle im Salzbad violett, Wolle in saurem Bade bordeauxrot. Durch Nachkupfern wird die Lichtechtheit bedeutend verbessert und ein walkechtes Blau auf Wolle erzielt.

Azidinviolett DV, substantiver Disazofarbstoff aus Benzidin und 2 Mol.

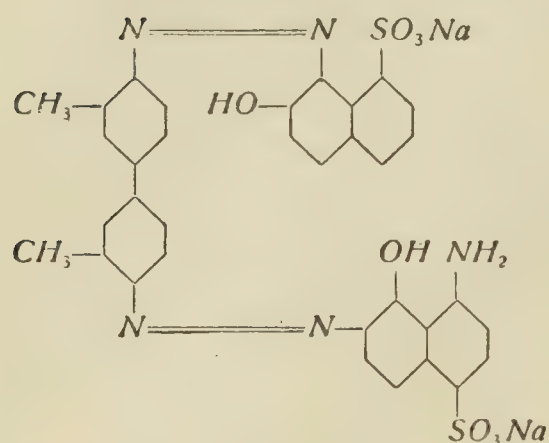


Aminonaphtholsulfosäure (*D. R. P.* 55648, *Friedländer* 2, 397). Schwarzbraunes Pulver, in Wasser rotviolett löslich, in Alkohol unlöslich, färbt Baumwolle in schwach saurem und alkalischem Bade gut egal violett, ziemlich lichtecht und bügelecht. Färbt Wolle und Seide in neutralem oder schwach alkalischem Bade sehr licht-, walk-, säure- und alkali-echt. Daher auch gern für Halbwole und Halbseide verwendet.

Azidinwollblau B, substantiver Disazofarbstoff aus Dianisidin und je 1 Mol.



2-Naphthol-8-sulfosäure und 1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure (*D. R. P.* 203535, *Friedländer* 9, 330). Dunkles Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt Baumwolle direkt grünlichblau, dient aber besonders für Wolle in neutralem, kochendem Bade und für Halbwolle. Auf Halbseide erhält man seitengleiche Färbungen. Nachbehandlung mit Kupfervitriol ergibt Indigotöne von hervorragender Licht- und Walkechtheit.



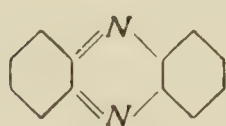
Azidinwollblau R, substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und je 1 Mol. 2-Naphthol-8-sulfosäure und 1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure S (*D. R. P.* 209269, *Friedländer* 9, 331). Dunkles, bronzeglänzendes Pulver, in Wasser und Alkohol rotviolett löslich. Farbmethode und Anwendung sind ähnlich wie bei dem vorigen.

Ristenpart.

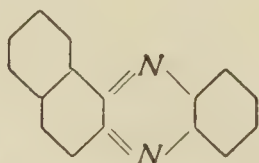
Azinblau, spritlöslich und in Paste (*Wülfig*) ist der dem Acetinblau R zugrunde liegende basische Azinfarbstoff Indulin. Bd. I, 102.

Ristenpart.

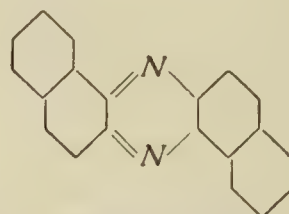
Azinfarbstoffe ist die Bezeichnung für eine Gruppe von aromatischen Farbstoffen, deren einfachsten Vertretern als Muttersubstanzen die (o-chinoiden) Verbindungen:



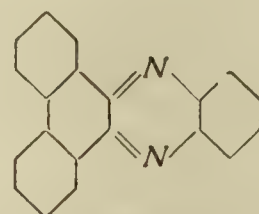
Phenazin



Naphthophenazin

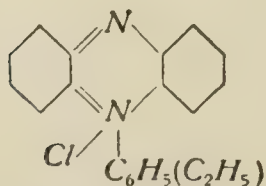


Dinaphthazin

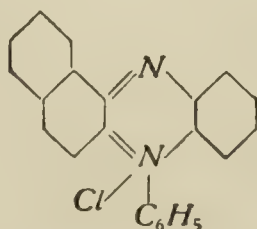


Phenanthrophenazin

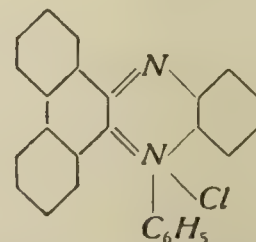
zugrunde liegen. Diese an sich nur wenig gefärbten Azine erhalten durch Eintritt auxochromer Gruppen ($-OH$, $-NH_2$ resp. $-NHC_6H_5$, $-N(CH_3)_2$ etc.) Farbstoffcharakter, doch sind die Farbstoffe dieser Zusammensetzung (z. B. Eurhodine = Aminophenazine, Eurhodole = Oxyphenazine) für Färbezwecke zu alkali- resp. säureempfindlich. Technisch brauchbare Produkte werden erst erhalten, wenn eines der beiden Azinstickstoffatome in quaternärer Form vorliegt, d. h. außer mit den beiden Benzol-(Naphthalin-)kernen noch mit einem dritten Aryl oder Alkyl verbunden ist. Es resultieren dann die Ammoniumsalze:



Pnenyl(Äthyl)phenazonium-chlorid



Phenylnaphthophenazonium-chlorid



Phenylphenanthrophenazonium-chlorid

(in welchen sich an Stelle von Chlor ein anderer Säurerest befinden kann), deren Farbintensität in gleicher Weise durch Substitution erhöht wird. Die Handelsfarbstoffe können demnach als Oxy- oder Amino-(Alkyl-, Arylamino-)derivate von Arylphenyl-(naphtho)phenazoniumverbindungen definiert werden. Durch Einführung von Sulfogruppen lassen sich die zunächst mehr oder weniger basischen Farbstoffe in saure umwandeln.

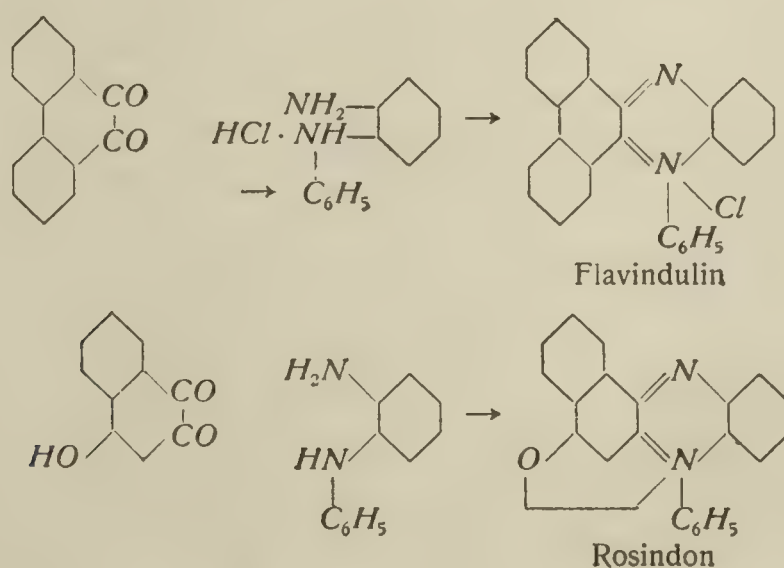
Die Nuance, die bei den einfach zusammengesetzten Verbindungen mit rot beginnt, kann durch Substitution und Vergrößerung des Moleküls durch violett bis blau und blauschwarz gesteigert werden.

Alle Azinfarbstoffe besitzen die Eigenschaft, durch Reduktionsmittel (Hydrosulfit) nicht zerstört, sondern nur in Leukoderivate übergeführt zu werden, die sich an der Luft wieder zu Farbstoff regenerieren. Man benutzt das Verhalten zur Herstellung bunter Ätzmuster, z. B. auf einem Fonds von Azofarbstoffen.

Der erste technisch dargestellte Repräsentant dieser Gruppe war zugleich der erste synthetische Teerfarbstoff. 1856 machte W. H. PERKIN die folgenschwere Beobachtung, daß sich aus den Oxydationsprodukten von toluidinhaltigem Anilin mit Bichromat durch Extraktion mit Alkohol ein roter basischer Farbstoff isolieren lasse, das Mauvein, das durch die damals unerreichte Schönheit und Lebhaftigkeit seiner Nuance sofort das größte Interesse erregte. Mit der hier zum ersten Male experimentell festgestellten Möglichkeit, ungefärbte aromatische Verbindungen in brauchbare Farbstoffe überzuführen, war die Basis für die sich nun mächtig entwickelnde Farbenindustrie gegeben, die sich jedoch zunächst anderen Farbstoffklassen zuwandte. Erst 1863 folgten auf das Mauvein die von H. CARO und J. DALE aus salzsaurem Anilin und Nitrit erhaltenen blauen Indulinfarbstoffe, 1868 das rote basische Safranin. Der weitere Ausbau dieser Gruppe gelang erst, nachdem durch wissenschaftliche Arbeiten, an denen sich mit Erfolg namentlich A. W. HOFMANN, O. N. WITT, R. NIETZKI, O. FISCHER und E. HEPP sowie F. KEHRMANN beteiligten, die komplizierten Strukturverhältnisse dieser Farbstoffe sowie ihre Bildungsbedingungen einigermaßen aufgeklärt und rationelle zielbewußte Synthesen ermöglicht waren. Die Folge war die technische Darstellung verschiedener wertvoller neuer Safraninfarbstoffe, der Rosinduline u. a., jedoch hat das praktische Interesse an diesen Farbstoffen im letzten Dezennium erheblich nachgelassen. Mit großer Reinheit der Nuance verbinden die meisten derselben eine ebenso große Lichtempfindlichkeit, überdies macht die moderne Färberei von basischen Farbstoffen, zu welchen die Mehrzahl der Azine gehören, gegenwärtig nur noch einen spärlichen Gebrauch.

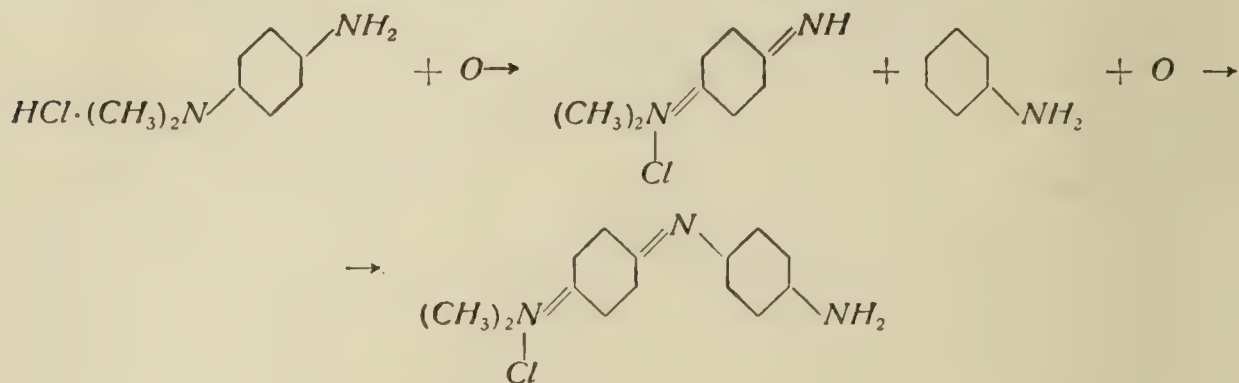
Die Bildungsreaktionen der Azinfarbstoffe sind folgende:

1. Kondensation von o-Chinonen mit aromatischen o-Diaminen, resp. ihren Monoalkyl- oder Arylderivaten. Die sehr glatt verlaufende Umsetzung vollzieht sich in analoger Weise auch zwischen aliphatischen o-Diketonen und o-Diaminen unter Bildung von Pyrazinen resp. Chinoxalinen, die aber zu farbschwach sind, um für färberische Zwecke in Frage zu kommen. Praktisches Interesse besitzt sie nur in der aromatischen Reihe. Von o-Chinonen sind hier technisch zugänglich verschiedene β -Naphthochinonderivate und Phenanthrenchinon, die sich z. B. mit salzsaurem Phenyl-o-phenylendiamin in folgender Weise vereinigen lassen:



2. Technisch wichtiger ist eine hiervon wesentlich abweichende Darstellungsmethode, die sich in verschiedene (praktisch nicht immer trennbare) Phasen zerlegen läßt.

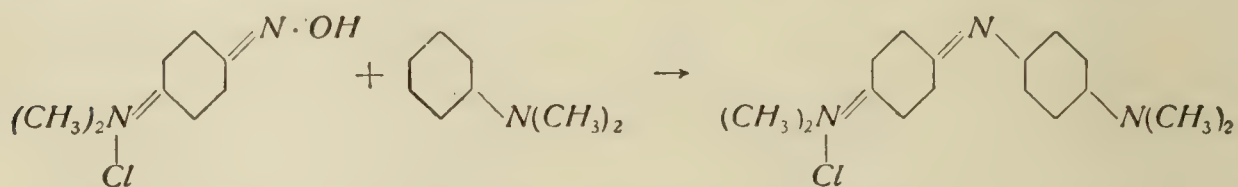
A. Bei der gemeinsamen Oxydation gleicher Moleküle eines p-Diamins (welches eine unsubstituierte NH_2 -Gruppe enthalten muß) mit einem primären, sekundären oder tertiären Monamin, dessen zum Stickstoff p-ständiges Wasserstoffatom nicht substituiert ist, entsteht ein intensiv gefärbtes sog. Indamin, z. B.:



Dasselbe ist als Chinonimidderivat aufzufassen und wird als solches durch wässrige Mineralsäuren leicht gespalten, durch Reduktionsmittel in ein leicht oxydables Diphenylaminderivat übergeführt.

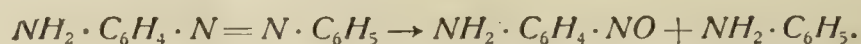
Als sehr reaktionsfähiges Zwischenprodukt entsteht bei dieser glatt in verdünnter wässriger Lösung in der Kälte verlaufenden Reaktion aus den p-Diaminen durch Oxydation zunächst ein einfaches Chinonderivat, dessen Vereinigung mit Aminen (und auch Phenolen) ebenso durch Anlagerung zu erklären ist, wie die Bildung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Aminen oder Phenolen.

Daher ist es verständlich, daß p-Nitrosoderivate aromatischer Basen (wie Nitrosodimethylanilin) in ihrer chinoiden Form oder Chlorchinondiimide

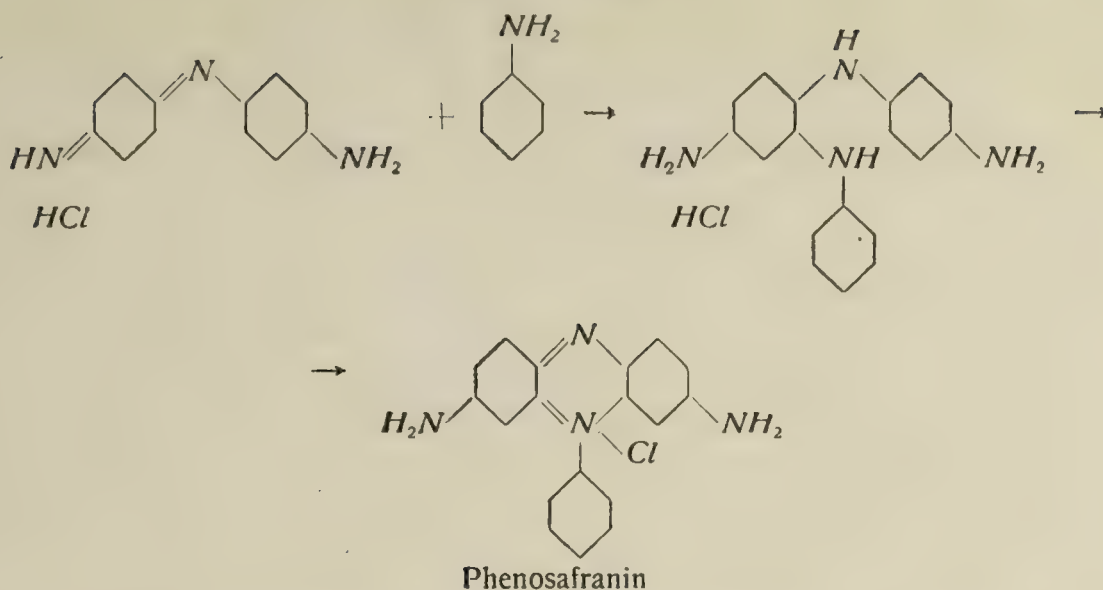


sich in analoger Weise mit Aminen zu Indaminen vereinigen, u. zw. ohne Zusatz von Oxydationsmitteln; allerdings bleibt die Reaktion bei Verwendung dieser Verbindungen, die meist erst bei etwas höheren Temperaturen reagieren, bei der Indaminphase häufig nicht stehen, sondern führt gleich zu komplizierteren Verbindungen (Azinfarbstoffe).

Auch p-Aminoazoverbindungen wirken namentlich bei höheren Temperaturen chinoid und können dann, wie eine Mischung von p-Nitrosoamin + Amin zur Wirkung kommen.

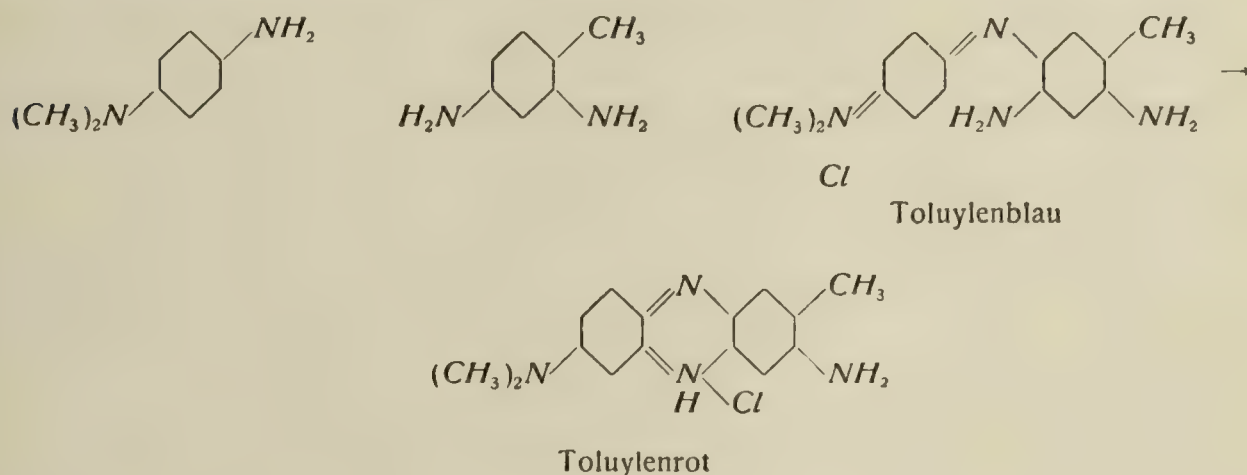


B. Die so entstehenden Indamine teilen mit dem Chinon und seinen Derivaten die Neigung zu Additionsreaktionen; zahlreiche Verbindungen (Phenole, Amine, Carbonsäuren etc.) können an die äußerst reaktionsfähige Kohlenstoffdoppelbindung unter Bildung eines substituierten Hydrochinonderivats angelagert werden, das durch Oxydation zunächst in ein neues substituiertes Indamin übergeführt werden kann:



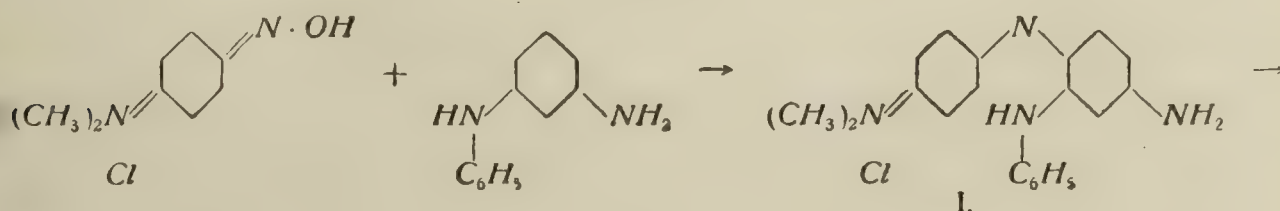
Dieses enthält die substituierende Gruppe stets in o-Stellung zu dem verbindenden Stickstoff des Indamins und liefert bei weiterer Oxydation meist außerordentlich leicht unter Ringschluß einen beständigen Azinfarbstoff.

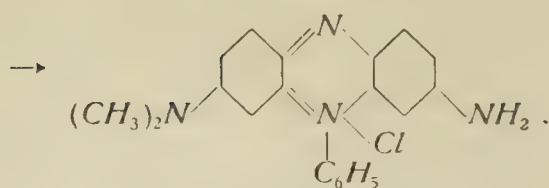
Indamine von vorstehendem Typus, welche den zur Azinbildung notwendigen Stickstoff bereits enthalten, lassen sich noch auf einem etwas anderen Wege erhalten. Unterwirft man beispielsweise eine Lösung gleicher Moleküle von m-Toluylendiamin und Dimethyl-p-phenylendiamin der Oxydation, so entsteht ein blaues Indamin, das aber schon beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung in ein Phenazin-derivat übergeht, indem ein Teil des Indamins als Oxydationsmittel wirkt:



und in analoger Weise lassen sich die Indamine, die sich von anderen m-Diaminen ableiten, in Azinfarbstoffe überführen. Nicht immer kann hierbei das zunächst entstehende Indamin isoliert werden.

So sollte aus Nitrosodimethylanilin und Phenyl-m-phenyldiamin zunächst das Indamin I entstehen. In der Tat bildet sich direkt ein Azin II (Methylenviolett 3 RA) auf Kosten eines Teils des Nitrosodimethylanilins, das zu einem Drittel zu Aminodimethylanilin reduziert wird (und in manchen Fällen auf das Azin weiter substituierend einwirkt).





II. Methylenviolett 3 RA

Ähnliche Vorgänge sind auch bei der Entstehung verschiedener Azine aus β -Naphthylamin, Phenyl- β -naphthylamin etc. anzunehmen, mit welchen sich Nitrosodimethylanilin in der o-Stellung zum Stickstoff vereinigt.

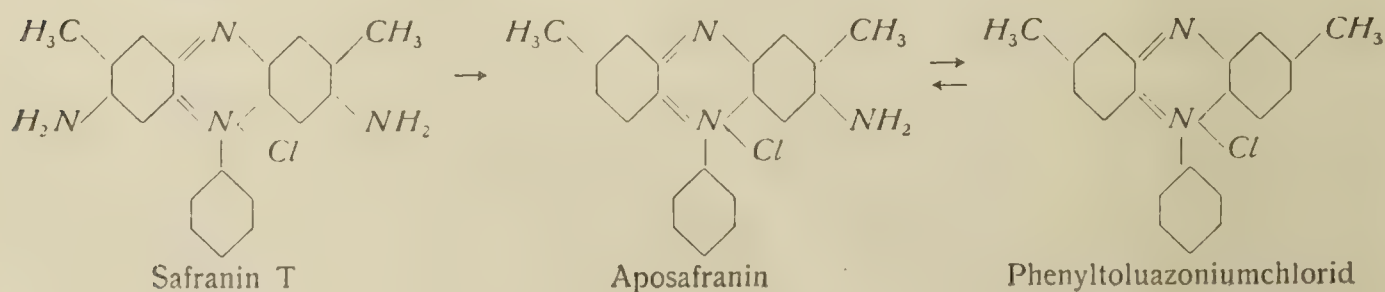
Nachstehend sind nur die Handelsfarbstoffe dieser Gruppe mit ihren technischen Darstellungsmethoden aufgeführt, wobei verschiedene Probleme von rein theoretischem Interesse nicht berücksichtigt werden konnten.

Safranin. Der einfachste Farbstoff dieser Gruppe, das sog. Phenosafranin, ist als Diaminophenylphenazoniumchlorid aufzufassen und entsteht durch gemeinsame Oxydation von p-Phenylendiamin mit 2 Mol. Anilin (unter Bildung der verschiedenen Indamine als Zwischenstufen). Wegen ungenügender Ausbeute wird es nicht fabriziert.

Der wichtigste Handelsfarbstoff ist ein Homologes des Phenosafranins (resp. ein Gemisch mehrerer Homologen). Seine technische Darstellung erfolgt in der Weise, daß durch Einwirkung von 1 Mol. Natriumnitrit auf eine Mischung von 3 Mol. o-Toluidin + Anilin (mit meist überwiegendem o-Toluidin) + 1 Mol. Salzsäure zunächst Aminoazotoluol + 1 Mol. o-Toluidin (Anilin) gewonnen wird, das man hierauf durch Reduktion mit Eisen (Zinkstaub) und Salzsäure zu p-Toluylendiamin + 2 Mol. o-Toluidin (Anilin) reduziert. Aus der Lösung dieser Basen entsteht bei der Oxydation ihrer mit Kreide neutralisierten Lösung in der Kälte (mit Bichromat) zunächst ein blaues Indamin. Bei weiterer Oxydation ein neues grünes. Bei längerem Stehen in der Wärme oder bei mehrstündigem Kochen färbt sich die Lösung rot; das gebildete Safranin wird durch Kochsalz ausgefällt, durch Umlösen gereinigt und kommt krystallisiert in den Handel.

Die gangbarste Marke, das blaustichig rote Safranin T (Tolusafranin, aus o-Aminoazotoluol und 1 Mol. Anilin), findet namentlich im Kattundruck noch viel Verwendung, weniger zum Färben tannierter Baumwolle, meist in Mischung mit anderen basischen Farbstoffen.

Safranin löst sich in Wasser mit roter Farbe, die auf allmählichen Zusatz von Schwefelsäure erst nach Blau, dann nach Grün umschlägt (rauchende Schwefelsäure löst braunrot). Diese typische (auch mit der gefärbten Faser ausführbare) Farbenreaktion ist auf die Bildung verschiedener, z. T. p-chinoider Salze zurückzuführen. In der blauen Lösung läßt sich eine Aminogruppe diazotieren; das entstehende Diazosafranin vereinigt sich mit Phenolen etc. zu basischen Azofarbstoffen (vgl. Indoin, Bd. II, 96) und geht beim Kochen mit Alkohol in Aposafranin über, das sich auf demselben Wege zu Phenyltoluazoniumchlorid abbauen läßt; letzteres addiert leicht NH_3 unter Regenerierung von Aposafranin.



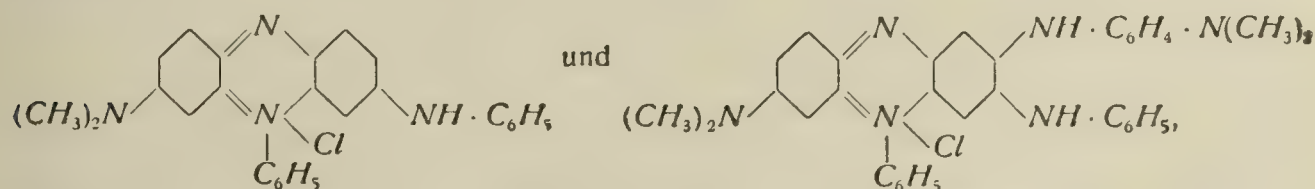
Durch Substitution der Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppen durch Alkyl oder Aryl wird die Nuance des Safranins nach blau verschoben. Zum Aufbau derartiger N-substituierter Safraninfarbstoffe verwendet man an Stelle der primären Aminkomponenten der Safraninsynthese sekundäre resp. tertiäre. Zu nennen sind hier:

Amethystviolett (*Kalle*) = Tetrathylsafranin, namentlich in der Seidenfärberei wegen der Fluoreszenz seiner rotvioletten Ausfärbungen verwendet. Darstellung nach dem Schema der Safraninsynthese aus Diäthyl-p-phenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin, resp. Toluidin.

Methylviolett 3RA (*M. L. B.*) = Dimethylphenosafranin aus Nitrosodimethylanilin und Phenyl-m-phenylendiamin; im Kattundruck viel gebraucht. Dieselbe Verwendung finden wegen ihrer klaren roten bis violettroten Nuance verschiedene Rhoduline (*Bayer*) (Rhodulin B, G, GD, Brillanthodulinrot B, Rhodulinviolett), äthylierte und benzylierte Toluosafranine, die nach dem Vorgang der Methylviolett-synthese aus p-Nitrosoäthyl-o-toluidin und Phenyl-(Tolyl)-m-moluyldiamin und seinen Monoäthyl- und Benzylderivaten erhalten werden. Geht man bei diesen Synthesen von phenylierten statt von methylierten oder äthylierten Basen aus, so resultieren wesentlich blauere Farbstoffe.

Wegen seiner klaren alkaliechten Nuance (früher namentlich) zum Überfärben von Indigotönen auf Leinen viel angewandt war das

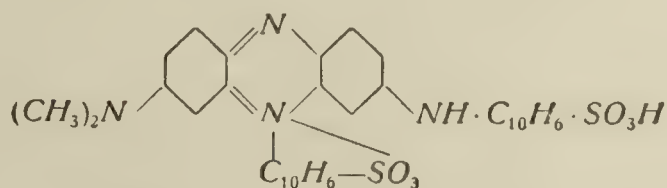
Indazin (*Cassella*) aus Nitrosodimethylanilin und Diphenyl-m-phenylendiamin. Vermutlich ein Gemisch von



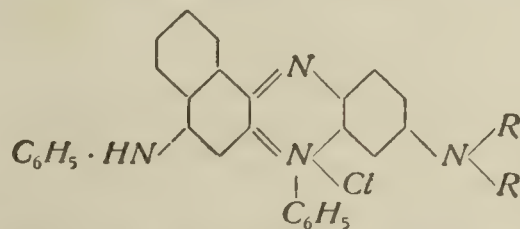
von denen die letztere Verbindung ihre Entstehung der Einwirkung während der Reaktion gebildeten Aminodimethylanilins verdankt.

Sehr ähnlich zusammengesetzt sind Metaphenylenblau R(C), Diphenblau (RA).

Saure Farbstoffe dieser Kategorie sind Naphthazinblau (*M. L. B.*) aus Nitrosodimethylanilin und Disulfonaphthyl-m-phenylendiamin:



Wollechtblau und Wollechtviolett (*Bayer*) werden durch gemeinsame Oxydation von Paradiaminen mit Diphenyl-m-naphthylendiaminsulfosäuren erhalten. Den Farbstoffen liegen Azine von nachstehender Formel zugrunde:



Säurecyanine (*Agfa*) sind Sulfosäuren verschiedener Äthylbenzyl-p-amino-phenylsafranine, die nach *D. R. P.* 186597, 193472 aus Nitroaminodiphenylamin-sulfosäuren mit 1 Mol. eines sekundären oder tertiären Amins und 1 Mol. eines primären Amins erhalten werden. Die Farbstoffe sind gangbare Egalisierfarbstoffe,

die namentlich in der Stückfärberei zur Herstellung von Mischnuancen und Marineblau verwendet werden.

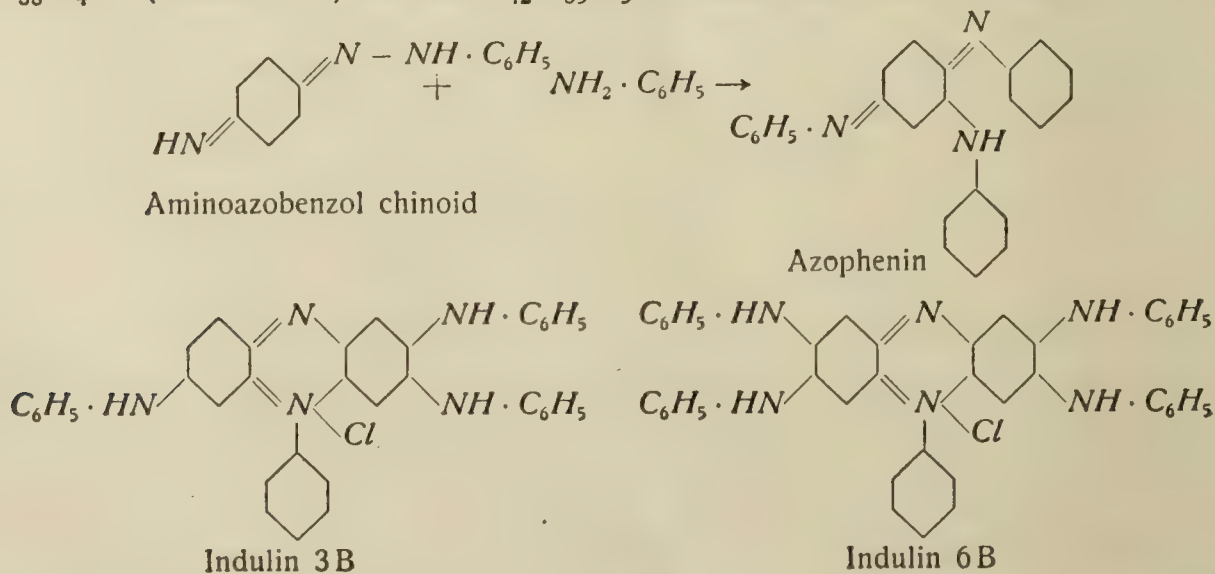
Induline und Nigrosine. Beim Erhitzen einer Mischung von Aminoazobenzol mit Anilin und salzsaurem Anilin (wie man sie direkt durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Anilin und salzsaures Anilin erhält) auf ca. 180° färbt sich die anfangs gelbrote Schmelze schnell dunkelblau und entwickelt allmählich Ammoniak; sie enthält dann verschiedene blaue Farbstoffe, die sich durch Eingießen in verdünnte Salzsäure von überschüssigem Anilin trennen lassen. Ihre Nuance variiert etwas von rotstichig bis grünstichig blau, je nach der Dauer und Höhe des Erhitzens, und die Produkte, die als spritlösliches Indulin, Echtblau, Druckblau, Indaminblau, Indigen u. s. w. in den Handel kommen, sind fast durchgängig Mischungen von Farbstoffen von verschieden hohem Molekulargewicht, aber sehr ähnlichen Eigenschaften.

In Wasser unlöslich, werden sie von Spirit verhältnismäßig leicht aufgenommen und zum Färben von Spritlacken benutzt. Ihr Hauptverwendungsgebiet liegt auf dem Gebiet des Kattendrucks. Sie werden hier zusammen mit Substanzen aufgedruckt, die bei höherer Temperatur (Dämpfen) lösend wirken, namentlich Acetin (seltener Lävulinsäure und Äthylweinsäure), und kommen auch mit diesem gemischt in Pastenform in den Handel (Acetinblau, BASF, Acetindulin).

Wasserlösliche basischere Produkte liegen in dem Paraphenylenblau (*Wülfing*) und Toluylenblau (*Griesheim*) vor, die jedoch nur selten verwendet werden. Man erhält sie durch Zusatz von p-Phenylendiamin und Toluylendiamin zur Indulinschmelze.

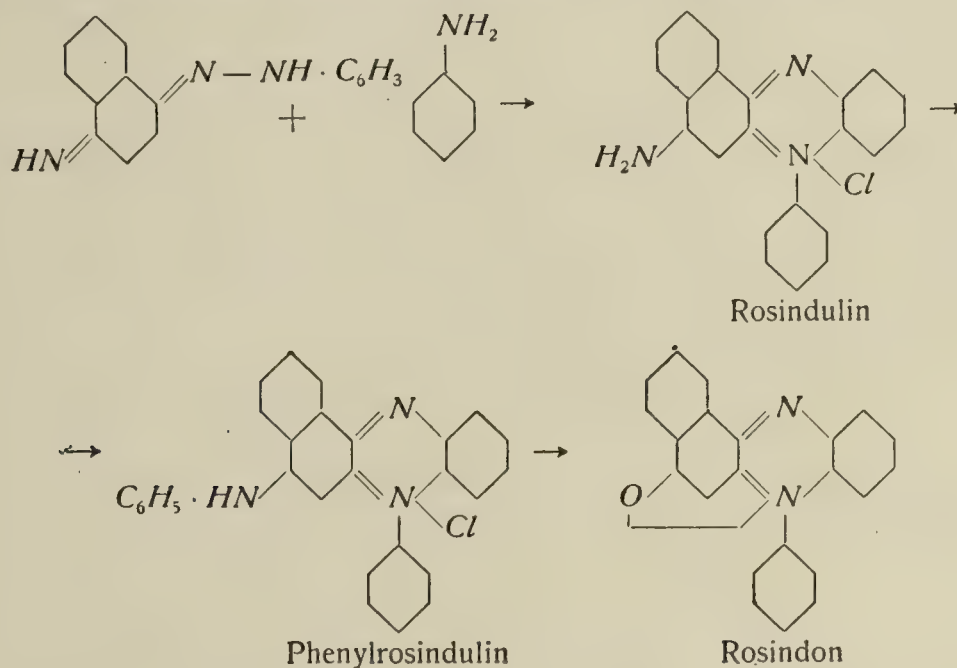
Durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure werden die spritlöslichen Induline in wasserlösliche Indulinsulfosäuren übergeführt, die früher in der Wollfärberei wegen ihrer verhältnismäßig echten, Indigblau ähnlichen Nuancen eine erhebliche Rolle spielten und auch gegenwärtig noch namentlich im Wolldruck Verwendung finden. Bei guten Echtheitseigenschaften besitzen sie den großen Nachteil, sehr schlecht zu egalisieren.

Die Aufklärung der Bildungsvorgänge und der Konstitution der schwer einheitlich darstellbaren Induline bot erhebliche Schwierigkeiten. Von Wichtigkeit war hierfür die Auffindung des sog. Azophenins in der noch nicht fertigen Indulinschmelze. Seine Entstehung wird erklärlich, wenn man das Aminoazobenzol in seiner chinoiden Form mit den Indaminen vergleicht, deren Fähigkeit, sich Anilinreste anzugliedern, es bei höherer Temperatur teilt. Daneben ist gleichzeitig eine Phenylierung von NH_2 -Gruppen durch Anilin anzunehmen und schließlich ein Übergang des indaminartigen Azophenins in Induline, deren Zusammensetzung von $C_{36}H_{38}N_4Cl$ (Indulin 2 B) bis zu $C_{42}H_{35}N_5Cl$ anwachsen kann. Etwa:



Die Neigung zur Bildung solcher hochmolekularen stabilen Komplexe ist so groß, daß man häufig indulinartige Farbstoffe auch bei verschiedenen anderen, bei höherer Temperatur verlaufenden Kondensationsvorgängen begegnet, so in der Fuchsin-schmelze (Violanilin), beim Erhitzen von Nitrobenzol, Nitrophenol u. s. w. mit Anilin und salzsaurem Anilin unter Zusatz von etwas Eisen auf 180°. Die hierbei entstehenden blaugrauen bis blauschwarzen spritlöslichen Produkte finden als Nigrosine für Spritlacke, als Anstrichfarbe für Lederzeuge u. s. w. Verwendung.

Rosinduline, Isorosinduline (Naphthosafranine). Die Übertragung des Indulinverfahrens auf die Naphthalinreihe gibt sowohl chemisch wie koloristisch ein etwas abweichendes Resultat. Auch das Anilin-azo- α -naphthylamin reagiert chinoid gegen Anilin + salzsaurem Anilin bei höherer Temperatur und liefert zunächst verschiedene Naphthochinonanilide, die weiterhin in Azinderivate übergehen; jedoch treten hier nicht so viel Anilinreste in das Molekül ein, wie beim Benzochinonanilid, und die als Endprodukt entstehenden Farbstoffe besitzen die Konstitution:



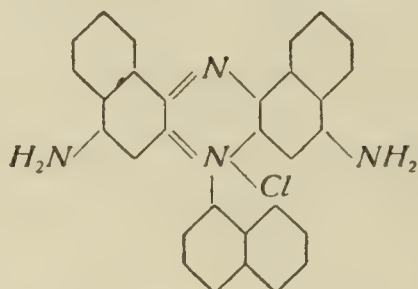
Als spritlösliche Farbstoffe finden diese bläustichig bis gelbstichig roten Verbindungen kaum Verwendung, dagegen wurden die wasserlöslichen durch Sulfurieren erhältlichen Di- und Trisulfosäuren des Phenylrosindulins als gute Egalisierfarbstoffe von alkaliechter klarer bläustichigroter Nuance in der Woll- und Seidenfärberei viel gebraucht, aus der sie später allerdings durch Azofarbstoffe von ähnlichem Ton (Azofuchsin u. s. w.) vielfach wieder verdrängt sind. Im Handel sind Azocarmin G, B (BASF), Rosindulin 2B (Kalle).

Beim Erhitzen der Sulfosäuren mit Wasser auf 160–180° wird der Anilinrest gegen OH ausgetauscht unter Entstehung der gelbstichiger färbenden Rosindon-sulfosäuren. Rosindulin G und 2G (Kalle).

Ein Eintritt von Anilinresten in den nichtchinoiden Benzolkern findet in der Rosindulinschmelze nicht statt (vermutlich wegen der Stabilität des chinoiden Naphthalinkomplexes). Im Benzolkern substituierte Azine, die als Isorosinduline, und, wenn beiderseitig durch NH_2 oder Amine substituiert, als Naphthosafranine bezeichnet werden, lassen sich jedoch leicht auf anderem Wege erhalten. So entsteht durch Kondensation von Nitrosodimethylanilin mit Phenyl- β -naphthylamin das sog. Neutralblau, welches bei Einwirkung von aliphatischen und aromatischen Basen dieselben in dem chinoiden Naphthalinkern zu binden vermag unter Bildung von blauem Naphthophenosafraninfarbstoffen, die als Diphenblau (Agfa) und Äthylblau

(*M. L. B.*) im Kattundruck an Stelle von Acetinblau benutzt werden. Von ähnlicher Nuance ist das aus Nitrosodimethylanilin und 2,7-Ditolylnaphthylendiamin entstehende sog. Basler Blau (*Durand*).

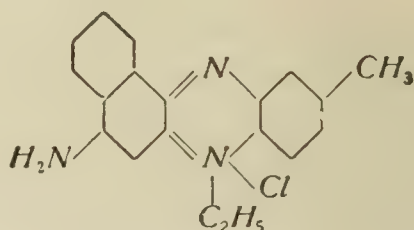
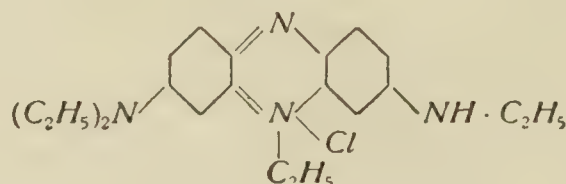
Das in geringer Menge beim Verschmelzen von α -Aminoazo- α -naphthylamin mit α -Naphthylamin und salzsaurem α -Naphthylamin entstehende Magdalarot wird ausschließlich in der Seidenfärberei angewendet, da auf diesem Material die stark gelbrote Fluoreszenz seiner rosa Nuance sehr schön hervortritt. Ähnlicher Provenienz sind die Seidenfarbstoffe Naphthylrot, Naphthylblau, Naphthylviolett, in denen Diaminophenyl-naphthazoniumsulfosäuren, resp. ihre Phenyl- und Diphenylderivate vorliegen.



Die vorstehenden Azinfarbstoffe enthalten sämtlich am Azinstickstoff aromatische Reste (Phenyl (Naphthyl)phenazonium- u. s. w. Derivate). Nach dem Schema ihrer Synthese sind auch zahlreiche Alkyl (Äthyl)-phenazoniumfarbstoffe dargestellt, von denen aber bisher nur wenige technisch in Betracht kommen. Zu nennen sind hier

Echtneutralviolett (*Cassella*) aus Nitrosodiäthylanilin und Diäthyl-m-phenylendiamin.

Indulinscharlach (*BASF*), durch Verschmelzen von Azoderivaten des Äthyl-p-toluidins mit α -Naphthylamin gewonnen.

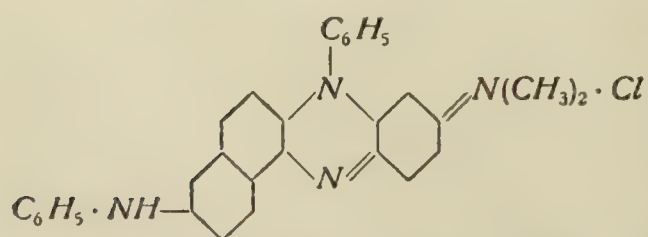


Beide werden als Tanninfarbstoffe im Kattundruck benutzt. Der letzte auch als katalytisch wirkender Zusatz zu Rongalitätzen.

Eine isolierte Stellung nimmt das Flavindulin (*BASF*) aus Phenanthrenchinon und Phenyl-o-phenylendiamin ein (vgl. S. 69), dessen gelbbraune Färbungen auf tannierter Baumwolle im Kattundruck und in der Lederfärberei benutzt werden.

P. Friedländer.

Azingrün GB (*Leonhardt*), basischer Azinfarbstoff, dargestellt durch Digerieren



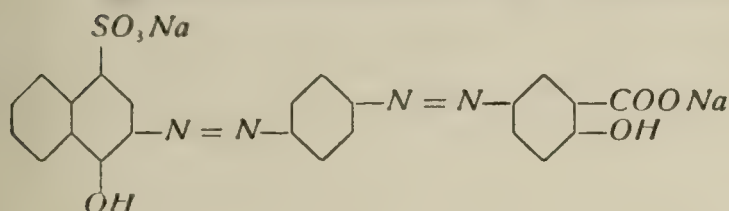
von 50 kg salzsaurem Nitrosodimethylanilin in 120 l Spiritus am Rückflußkühler mit 30 kg 2,6-Diphenyl-naphthylendiamin. Letzteres wird durch Erhitzen von 30 kg Dioxynaphthalin mit 25 kg salzsaurem Anilin und 70 kg Anilin auf etwa 170° erhalten

(*D. R. P.* 54087, *Friedländer* 2, 182). Dunkelgrünes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt ein licht- und waschechtes sattes Blaugrün auf tannierte Baumwolle. Auch im Kattundruck verwendet, seltener für Seide und Halbseide.

Azingrün S (*Leonhardt*), ist die nach *D. R. P.* 58576 dargestellte Sulfosäure von Azingrün GB, bzw. deren Natriumsalz (*Friedländer* 3, 323). Schwärzliches Pulver, in Wasser löslich, in Alkohol fast unlöslich, färbt Wolle in saurem Bade lichtecht blaugrün. *Ristenpart.*

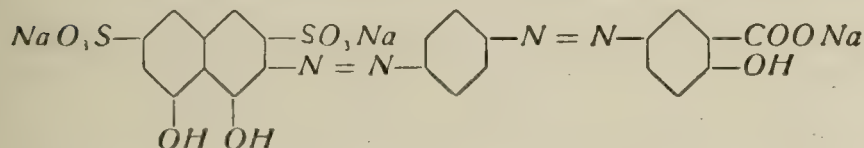
Azoalizarinfarbstoffe (*Durand*) sind beizenfärbende Wollfarbstoffe.

Azoalizarinbordeaux W, beizenziehender Disazofarbstoff aus p-Phenylen-
diamin und je 1 Mol. 1-Naphthol-
4-sulfosäure und Salicylsäure. *D. P. a.*
D. 9290 (*Winther* 3, 209). In Wasser
und Alkohol leicht löslich, färbt chrom-
gebeizte Wolle bordeauxrot.



Azoalizarin-carmoisine, -gelb G, -orange RI und -rot B sind beizen-
ziehende Azofarbstoffe vom Charakter des Azoalizarinbordeaux.

Azoalizarinschwarz I, beizenziehender Disazofarbstoff aus p-Phenylen-
diamin und je 1 Mol. Chromotrop-
säure oder auch 1, 8-Dioxy-
naphthalin-4-sulfosäure und
Salicylsäure (*Winther* 3, 211)



In Wasser und Alkohol violett löslich. Färbt Wolle auf Chromsud oder mit Chrom-
kali entwickelt. *Ristenpart.*

Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$, von E. MITSCHERLICH 1834 entdeckt
(*A.* 12, 311), bildet aus Ligroin krystallisiert orangegelbe monokline Blättchen oder
derbe, glänzende, orangerote Krystalle vom *Schmelzp.* 68° , *Kp.* 295° . Sie sind un-
löslich in Wasser. 100 T. absolut alkoholische Lösung enthalten bei 16° 8,5 T.
Schwefelammon und Zinkstaub reduzieren die Verbindung zu Hydrazobenzol,
Zinnchlorür und Salzsäure zu Benzidin, wobei als Nebenprodukt wenig Diphenylin
entsteht. Beim Erhitzen mit Ammonbisulfit und Alkohol entsteht die Benzidinsulfo-
säure $NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H$, mit rauchender Schwefelsäure Azobenzol-
sulfosäure. Azobenzol ist durch die Fähigkeit, leicht zersetzliche Additionsprodukte
zu bilden, charakterisiert. So gibt es mit 1 Mol. Benzol eine in roten, schiefrhombi-
schen Prismen krystallisierende Substanz, die das Benzol schon beim Liegen an der
Luft abgibt; ferner nimmt es Brom, sowie Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf.

Im Laboratorium wird Azobenzol meist durch Destillation von Azoxybenzol
mit 3 T. Eisenfeile (*H. SCHMIDT* und *G. SCHULTZ*, *A.* 207, 329 [1881]) dargestellt
oder zweckmäßiger durch Oxydation von Hydrazobenzol mittels eines Luftstroms,
den man durch die alkoholische, mit etwas Ätznatron versetzte Lösung leitet
(*A. BISTRZYCKI*, *B.* 33, 476 [1900]). Recht gute Resultate lieferte auch die elektro-
lytische Reduktionsmethode.

Im großen hat sich am besten das Verfahren von *t. Meer* bewährt, bei dem
man Nitrobenzol oder Azoxybenzol mit Eisen bei Gegenwart von Natronlauge
reduziert (*D. R. P.* 138496). Man arbeitet genau nach der beim Azoxybenzol an-
gegebenen Vorschrift und unter Anwendung der S. 119 gegebenen Mengenverhält-
nisse. Sobald alles Nitrobenzol in Azoxybenzol umgewandelt ist, fügt man dem
Reaktionsgemisch noch 250 kg Eisen und 300 kg Natronlauge hinzu und erhitzt
unter stetem Rühren weiter, bis der Erstarrungspunkt einer Probe, der zunächst von
 31° auf ca. 25° sinkt, bis auf etwa 63° gestiegen ist. Dann wird das Rührwerk ab-
gestellt und das Azobenzol abgelassen.

Abänderungsvorschläge betreffen ausschließlich die Wahl des Reduktions-
mittels. *M. L. B.* wenden den bei der Anilindarstellung entstehenden Eisenschlamm.

an (*D. R. P.* 245081) und erzielen eine Ausbeute von 80% d. Th., *Bayer* Eisenkies (*D. R. P.* 204653), *Griesheim* Cellulose, Sägemehl, Melasse etc. (*D. R. P.* 225245, 228722).

Die elektrolytische Gewinnung von Azobenzol gelingt außerordentlich glatt (*W. LÖB, B. 33, 2329* [1900]; *M. L. B., D. R. P.* 141535) und liefert fast quantitative Ausbeuten. Ein eisernes, im Ölbad montiertes, mit Rückflußkühler versehenes Gefäß dient als Zelle und wird selbst zur Kathode gemacht. Als Anode dient ein durch den Deckel isoliert geführter, sehr rasch rotierender eiserner Schneckenrührer. Die Füllung beträgt 100 kg Nitrobenzol, 500 kg Natronlauge (40–50° Bé.), die Temperatur im Ölbad 120–125°, im Innern 105–110°. Man elektrolysiert, bis alles Nitrobenzol verschwunden ist. Das geschmolzene Azobenzol enthält neben Spuren von Azoxybenzol und Anilin sehr wenig Hydrazobenzol und kann leicht von der Lauge, die wieder benutzt wird, getrennt werden. S. auch *Bayer, D. R. P.* 121899 121900 und *Wülfig, D. R. P.* 100234.

Hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot C_6H_5$ dient hauptsächlich als Ausgangsmaterial für Benzidin. Die Gewinnung erfolgt durch alkalische Reduktion von Nitrobenzol (*G. TEICHMANN, Z. angew. Ch. 6, 67* [1893]; *E. ERDMANN, ibid. 6, 163* [1893]). Diese verläuft am glattesten bei Gegenwart von Alkohol, welcher die Reaktion mildert und gleichmäßiger gestaltet. Die Menge des Zinkstaubs richtet sich wesentlich nach seiner Beschaffenheit; seine gröberen Teilchen werden nicht ausgenutzt.

Der Apparat, in dem die Reduktion vorgenommen wird, besteht aus einem mit Rührwerk, Rückflußkühler, Dampfrohr, Mannloch und Ausflußöffnung versehenen eisernen Doppelkessel. Derselbe wird z. B. mit 100 kg Nitrobenzol und 50 kg Alkohol beschickt. In die kochende Flüssigkeit trägt man 150–160 kg Zinkstaub ein und läßt dann während 3–4 Stunden eine Mischung von 100 kg Alkohol und 13 kg Natronlauge (36° Bé.) einlaufen. Eine Probe muß hellgrau aussehen. Anderenfalls verdünnt man mit 20 kg Wasser, kocht und vervollständigt ev. die Reduktion durch weiteren Zusatz von Zinkstaub. Dann destilliert man durch Dampf den Alkohol ab. Der Rückstand ist Hydrazobenzol, unveränderter Zinkstaub, Zinkoxydhydrat und eine wässrige Lösung von Zinkoxydnatron. Gibt man das Ganze durch ein feinmaschiges Drahtsieb, so kann man das krystallinische Hydrazobenzol leicht zurückhalten und durch Auswaschen auf dem Sieb fast rein isolieren. Man kann den Zinkschlamm auch durch kalte Salzsäure lösen, ohne daß viel Benzidin entsteht, wenn man gehörig verdünnt und durch Zusatz von Eis auf mindestens 10–15° abkühlt.

Reines, aus Alkohol unter Zusatz von etwas Ammonsulfid umkrystallisiertes Hydrazobenzol bildet farblose, bei 126° schmelzende Blättchen. Sie sind in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. Bei der Destillation liefert die Verbindung Azobenzol und Anilin, bei der Oxydation Azobenzol.

Die bei der technischen Herstellung abfallende Zinklösung wird auf Zinkchlorid oder Lithopone verarbeitet.

Mit großem Vorteil kann man den Zinkstaub durch Eisen ersetzen (*t. Meer, D. R. P.* 138496). Er ist nicht nur viel billiger als Zinkstaub, sondern wird auch in viel geringerer Menge benötigt, da er sich zu Fe_2O_3 oxydiert, während Zn nur 1 Atom O aufzunehmen vermag. Bei Gegenwart von Alkali kann man den Prozeß so leiten, daß man entweder Hydrazobenzol oder als Zwischenprodukt Azobenzol erhält. Der vom Reduktionsprodukt getrennte Eisenschlamm zerfällt beim Verdünnen mit Wasser in Eisenoxyd resp. Eisenoxydhydrat und Natronlauge, die zu neuen Reduktionen verwandt wird. Auf 1000 kg Nitrobenzol braucht man etwa 900–1000 kg Eisen. Die Kontrolle des Prozesses wird durch Bestimmung des Erstarrungspunktes von Proben, die fortlaufend entnommen werden, ausgeübt. Man tut gut, die Temperatur im Apparat zuletzt auf 130° zu erhöhen, um ein Erstarren des Hydrazobenzols zu vermeiden.

Schließlich sei erwähnt, daß man Nitrobenzol auch elektrolytisch vorteilhaft zu Hydrazobenzol reduzieren kann (*W. LÖB, D. R. P.* 116467, 122046; *B. 33, 2329*

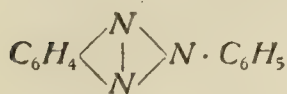
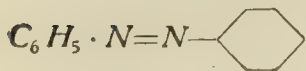
[1900]; Wülfing, D. R. P. 100234; Bayer, D. R. P. 121899, 121900). Im kleinen verwendet man eine Lösung von 20 T. Nitrobenzol und 5 T. Natriumacetat in 160 Vol.-T. Alkohol und 30–40 T. Wasser, mit der der Kathodenraum beschickt wird. In den Anodenraum kommt eine konz. wässrige Sodalösung. Die Anode besteht aus einer gut oxydierten Bleiplatte, die Kathode aus einem Nickeldrahtnetz. Als Diaphragma dient eine poröse Tonzelle. Man erhitzt die Nitrobenzollösung zum Sieden und schickt einen Strom von 15–17 Amp. hindurch. Sobald an der Kathode eine lebhaft Wasserstoffentwicklung beginnt, elektrolysiert man noch einige Zeit bei geringerer Stromdichte. Schließlich filtriert man heiß und kann die entstandene Hydrazobenzollösung durch einen Luftstrom zu Azobenzol oxydieren. Die Ausbeute an letzterem beträgt dann 95 % d. Th. Anscheinend wird das Verfahren nicht im großen ausgeführt.

Von den Derivaten des Azobenzols hat besonders das *p*-Aminoazobenzol, das bereits im Band I, 358 kurz beschrieben wurde, nebst seinen Sulfosäuren technisches Interesse. Die Base bildet orangegelbe, blau schimmernde, rhombische Nadeln oder Prismen (aus Alkohol), feine gelbe Nadeln (aus Benzol), die 1 Mol. Krystallbenzol enthalten. Die Verbindung schmilzt bei $127,4^{\circ}$ und siedet unzersetzt oberhalb 360° . Sie ist sehr wenig löslich in heißem Wasser, reichlicher in Äther und heißem Alkohol. Bei der Reduktion mit Zinn oder Zinkstaub und Salzsäure entsteht ein Gemisch von Anilin und p-Phenylendiamin, bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon, bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine Diazoverbindung, die in bekannter Weise mit aromatischen Aminen und mit Phenolen gekuppelt werden kann, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid das bei 143° schmelzende Acetylaminazobenzol. Konz. Schwefelsäure löst Aminoazobenzol mit brauner Farbe auf. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine rote Lösung. Rauchende Schwefelsäure liefert eine Mono- und eine Disulfosäure. Bei längerem Kochen mit Salzsäure bilden sich gechlorte Hydrochinone, Anilin, Ammoniak und p-Phenylendiamin. Aminoazobenzol ist eine schwache Base, deren Salze in Lösung rot, in festem Zustand meist stahlblau gefärbt, durch Wasser dissoziiert werden, aber aus angesäuertem Wasser leicht umkrystallisiert werden können. Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_3Cl$, ist wenig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol löslich. Es bildet ziemlich lange, blauviolette Nadeln. Erhitzt man das Salz mit Anilin auf ca. 160° oder höher, so findet eine äußerst komplizierte Reaktion statt, in der neben Azophenin, p-Phenylendiamin, p,p-Diaminodiphenylamin eine Reihe von Indulinen gebildet werden (O. FISCHER und E. HEPP, Z. Farbenind. 1, 457 [1902]). Das Sulfat und Oxalat des Aminoazobenzols sind kaum in siedendem Alkohol löslich, das Nitrat ist das am leichtesten lösliche Salz.

p-Aminoazobenzol wurde 1861 von MÈNE entdeckt, als er salpetrige Säure auf Anilin einwirken ließ. Im folgenden Jahre beobachtete P. GRIESS seine Bildung aus Diazoaminobenzol und wies später mit C. A. MARTIUS zusammen nach, daß man beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalte alkoholische Lösung von Anilin Diazoaminobenzol $C_6H_5 \cdot N = N \cdot NH \cdot C_6H_5$ erhält, während in der Wärme das isomere Aminoazobenzol entsteht. In dem E. P. 3307 [1863] führen DALE und CARO bereits die jetzt übliche Darstellungsmethode an, welche darauf beruht, daß Diazoaminobenzol in einer Lösung von Anilin mit Anilinchlorhydrat in Reaktion gebracht wird. Die Umlagerung ist nach A. KEKULÉ so zu erklären, daß der Phenylaminorest $-NH \cdot C_6H_5$ durch den Anilinrest $-C_6H_4 \cdot NH_2$ des Chlorhydrats verdrängt wird. Es bildet sich wiederum salzsaures Salz, das erneut in Reaktion tritt. Danach kann also eine kleine Menge Anilinsalz ein unbegrenztes Quantum Diazoamino-

benzol umlagern. R. J. FRISWELL und A. G. GREEN führen die Umwandlung des Körpers lediglich darauf zurück, daß er durch Salzsäure in Diazobenzol und Anilin gespalten wird, die nunmehr unter veränderten Reaktionsbedingungen zu Aminoazobenzol zusammentreten. Neben der p-Verbindung entsteht bei der technischen Darstellung etwas — bis zu 4% — o-Aminoazobenzol das unter geeigneten Bedingungen

NH_2 isoliert werden kann (F. H. WITT, *B.* **46**, 2557 [1913]), gewöhnlich aber unter Wasserstoffverlust in Phenylazimidobenzol übergeht.



Zur Darstellung im großen geht man entweder vom Diazoaminobenzol oder direkt vom Anilin aus (W. STÄDEL und H. BAUER, *B.* **19**, 1954 [1886]; FR. GRÄSSLER, *D. R. P.* 4186).

50 T. Anilin werden in 15 T. konz. Schwefelsäure und ca. 1500 T. Wasser gelöst. Wenn diese Lösung eine Temperatur von 27° besitzt, wird sie unter Umrühren mit einer Lösung von 18 T. Nitrit vermischt, wobei man durch Eintragen von Eis Sorge trägt, daß die Temperatur etwa 15 Minuten bei 27° bleibt. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene Diazoaminobenzol wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Ausbeute beträgt 97–98%. Nach einer anderen Vorschrift erhält man aus 47 kg Anilin, 28 kg Salzsäure (20° B_e) und 17 kg Nitrit 44–45 kg Diazoaminobenzol. Dieses wird mit 10% Anilinchlorhydrat zusammen in der doppelten bis 3fachen Gewichtsmenge Anilin gelöst. Man erwärmt etwa 1 Stunde lang auf höchstens 40° und läßt dann zur Vollendung der Umlagerung noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Man gibt nun entweder die zur Bindung des freien Anilins erforderliche Menge Salzsäure unter Vermeidung beträchtlicher Temperaturerhöhung zu und scheidet so das Aminoazobenzol rein ab oder versetzt mit so viel Salzsäure ohne besondere Vorsicht, daß beide Basen gebunden werden. Beim Erkalten krystallisiert dann das Aminoazobenzolchlorhydrat in nahezu theoretischer Menge aus. Nach dem zweiten Verfahren löst man (1 Mol.) Anilinchlorhydrat in (5–6 Mol.) Anilin, läßt bei 30–40° eine konz. Lösung von (etwas weniger als 1 Mol.) Nitrit zulaufen, erwärmt 1–2 Stunden auf 40° und behandelt die Mischung nach 12stündigem Stehen mit Salzsäure etc.

Aminoazobenzolchlorhydrat und -oxalat wurden früher als Anilingelb — zuerst von SIMPSON, MAULE und NICHOLSON — in den Handel gebracht. Da der Farbstoff sich schon beim Dämpfen der damit bedruckten oder gefärbten Zeuge verflüchtigt, so wird er heute nicht mehr in der Färberei angewandt. Unter dem Namen Spritgelb dient er zum Färben von Fetten und Käse, da er ungiftig ist, und von Spritlacken. In großen Mengen wird er zur Darstellung seiner Sulfosäuren, von Disazofarbstoffen (Tuchrot G) und Indulinen verbraucht.

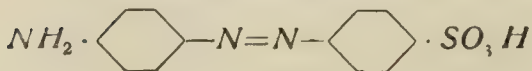
Das schon erwähnte o-Aminoazobenzol krystallisiert in großen, granatroten, monoklinen Prismen mit leichtem grünen Metallglanz aus Ligroin oder Alkohol. *Schmelzp.* 59°. Das Chlorhydrat bildet feine, ledergelbe Nadeln, deren Lösung rotbraun gefärbt ist, die Acetylverbindung rötlichgelbe Nadeln vom *Schmelzp.* 126°. Als o-Aminoazoverbindung charakterisiert sich die Base dadurch, daß sie bei der Reduktion neben Anilin o-Phenylendiamin liefert, bei der Oxydation Phenylazimidobenzol und daß sie mit Aldehyden zu Benzotriazinen zusammentritt. Man erhält die o-Verbindung, indem man rohes Aminoazobenzol aus Benzol umkrystallisiert. Sie findet sich, da sie ungemein leicht löslich ist, in den letzten Mutterlaugen (F. H. WITT, *B.* **45**, 2380 [1912]; **46**, 2557 [1913]).

p-Dimethylaminoazobenzol, Benzolazodimethylanilin, krystallisiert in goldgelben Blättchen vom *Schmelzp.* 117° und destilliert beim Erhitzen kleiner Mengen unzersetzt. Bei der Sulfurierung geht es in Methylorange über. Das Chlorhydrat bildet purpurrote Nadeln. Der von P. GRIESS (*B.* **10**, 528 [1877]) entdeckte Körper kann durch Methylierung von p-Aminoazobenzol erhalten werden, wird aber zweckmäßig durch Kupplung von Diazobenzolchlorid mit Dimethylanilin in üblicher Weise dargestellt (G. BERJU, *B.* **17**, 1402 [1884], R. MÖHLAU, *B.* **17**, 1490 [1884]). Die Verbindung dient als „Buttergelb“ zum Färben von Butter, Kunstbutter etc.

Diaminoazobenzol s. Chrysoidin.

Triaminoazobenzol s. Bismarckbraun.

p-Aminoazobenzol-p-sulfosäure, (Fr. GRÄSSLER, *D. R. P.* 4186, 7094; P. GRIESS, *B.* **15**, 2184 [1882]) krystallisiert mit 1½ Mol. Wasser in gelblich-weißen, mikroskopischen Nadelchen.



die beim Erhitzen verkohlen. 100 T. Wasser lösen bei 22° 0,0144 T. Sie ist in Äther, Alkohol und Chloroform fast unlöslich. Bei der Reduktion gibt sie Sulfanilsäure und p-Phenylendiamin, bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, die in hellgelben Nadelchen krystallisiert, fast unlöslich in Wasser und Alkohol ist, beim Erhitzen lebhaft verpufft und in bekannter Weise Azofarbstoffe liefert. Das Ammonsalz krystallisiert in glänzenden, orangegelben Blättchen oder büschelförmig vereinigten Nadeln, das leichtlösliche Natriumsalz in Nadeln; das Bariumsalz ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich.

G. Cohn.

Die Sulfosäure entsteht durch Kupplung von Diazobenzolsulfosäure mit Anilin in sehr schlechter Ausbeute, weil sich die Komponenten zum größten Teil zu Sulfanilsäure und Diazobenzol umsetzen. Man stellt sie deshalb durch Sulfurierung von Aminoazobenzol dar. In einem großen gußeisernen Kessel mit mechanischem Rührwerk werden 130 kg Monohydrat auf 60° erhitzt und 25 kg gut getrocknete und fein pulverisierte Base eßlöffelweise eingetragen. Man muß mit jedem Zusatz warten, bis der vorhergehende in Lösung gegangen ist. Das Eintragen dauert gewöhnlich 2 Stunden. Dann erhitzt man die Masse langsam auf 105° und erhält sie so lange bei dieser Temperatur, bis eine in Wasser gegossene Probe sich in verdünntem Ammoniak klar löst. Der Schmelzprozeß dauert im allgemeinen 3–4 Stunden. Der Kesselinhalt wird dann in 400 l Wasser eingetragen. Nach dem Erkalten preßt man die abgeschiedene Sulfosäure ab, suspendiert sie in 400–500 l Wasser und führt sie durch längeres Kochen mit Kalkmilch in das Kalksalz über. Aus diesem erhält man durch Umsetzung mit Soda eine Lösung des Natriumsalzes, die man eindampft, bis eine Probe nach dem Erkalten sofort erstarrt. Die Ausbeute beträgt 110%. Die Mutterlaugen enthalten hauptsächlich Aminoazobenzoldisulfosäure und dienen zur Herstellung von Säuregelb (Echtgelb).

Aminoazobenzolsulfosäure dient zur Herstellung von Croceinscharlach und anderen Azofarbstoffen. Sie ist ein Bestandteil des Säuregelbs (s. u.).

Knecht.

p-Dimethylaminoazobenzolsulfosäure s. Methylorange.

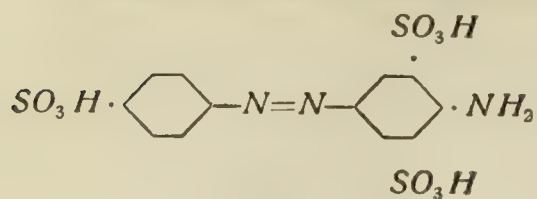
Aminoazobenzoldisulfosäure (FR. GRÄSSLER, D. R. P. 4186, 7094; R. KRÜGENER, D. R. P. 16482; P. GRIESS, B. 15, 2187 [1882]),

$SO_3H \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot N=N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot NH_2$ krystallisiert in stark glänzenden, violetten Nadeln, die sehr leicht von heißem, ziemlich schwer von kaltem Wasser aufgenommen werden und an der Luft langsam zu einem braunvioletten Pulver verwittern. In Alkohol sind sie löslich, in Äther nicht. Bei der Reduktion liefert die Verbindung Sulfanilsäure und Diaminobenzolsulfosäure. Sie ist leicht diazotierbar. Wolle färbt sie aus saurer Lösung mit der gelben Farbe ihrer Salze an.

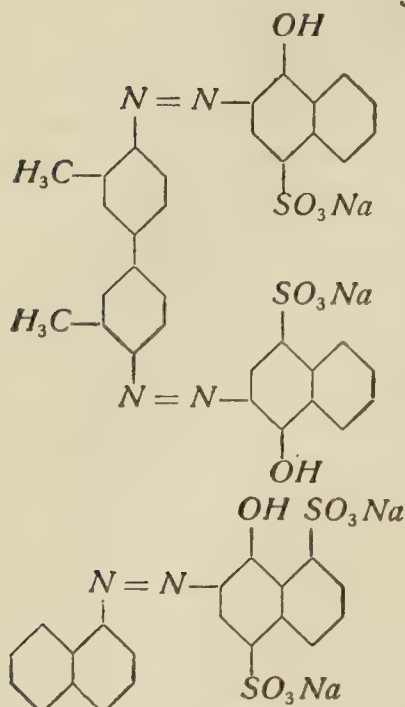
50 kg schwefelsaures oder besser 47 kg salzsaures Aminoazobenzol werden unter Kühlung langsam in 230 kg rauchende Schwefelsäure von 14% SO_3 -Gehalt eingetragen. Die Mischung wird dann so lange auf 60–70° erwärmt, bis sich eine Probe klar in Wasser löst. Man verdünnt darauf mit Wasser und neutralisiert mit Ätznatron. Man kann auch (nach GRIESS) von der Aminoazobenzolsulfosäure ausgehen und 1 T. derselben mit 4 T. rauchender Schwefelsäure so lange auf 100° erhitzen, bis Wasser in einer Probe keine feste Substanz mehr ausscheidet. Man verdünnt dann das Reaktionsgemisch mit 2 T. Wasser und starker Salzsäure, um die Disulfosäure auszufällen. Sie wird zur Reinigung nochmals in Wasser gelöst und mit Salzsäure ausgeschieden.

Aminoazobenzoldisulfosäure dient zur Herstellung von Biebricher Scharlach. Ihr Natriumsalz $C_{12}H_9N_3(SO_3Na)_2$ ist der Hauptbestandteil des Säuregelbs. Daneben enthält dieses noch etwas aminoazobenzolmonosulfosaures Natrium. Der Farbstoff, welcher auch als Säuregelb AT, G, R, T, TD, CH, Echtgelb O, G, GR, S, Echtgelb grünlich; Solidgelb BO, B, Neugelb L, Jaune SS, Jaune à l'acide, in den Handel kommt, wird nach dem GRÄSSLERSchen Verfahren durch Erwärmen von 1 T. Aminoazobenzol mit 3–5 T. stark rauchender Schwefelsäure bei einer 90–100° nicht überschreitenden Temperatur erhalten. Er färbt Wolle und Seide gelb, wird aber selten für sich allein, sondern mehr zur Erzielung von Mischfarben an Stelle von Curcuma oder Gelbholz angewandt. Man mischt ihn mit Echtröt, Fuchsin S, Indigocarmin etc. Für Baumwolle eignet er sich nicht.

Aminoazobenzoltrisulfosäure (O. JUNGHANH und M. NEUMANN, *B.* **33**, 367



[1900]) ist das Endprodukt der Sulfurierung des Aminoazobenzols. Sie krystallisiert in silberglänzenden, äußerst leicht löslichen Blättchen, welche Seide und Wolle gelb färben, findet aber keine technische Anwendung. *G. Cohn.*



Azoblau (*Agfa, Bayer*), substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und 2 Mol. 1-Naphthol-4-sulfosäure (*D. R. P.* 35341, *Friedländer 1*, 469). Blauschwarzes metallisch glänzendes Pulver, färbt Baumwolle direkt grauviolett, auch zum Abdunkeln von Wolle und Seide verwendet.

Ristenpart.

Azobordeaux (*Bayer*), saurer Azofarbstoff aus α -Naphthylamin und α -Naphtholdisulfosäure Sch. *D. R. P.* 40571 (*Friedländer 1*, 393). Braunes Pulver. Färbt Wolle schwefel-, säure- und ziemlich lichteht.

Azobordeaux (*Griesheim*), substantiver Trisazofarbstoff aus Tolidin mit Aminophenolsulfosäure III und m-Phenylendiamin, kombiniert mit Naphthionsäure (*D. R. P.* 71182 [1892], *Friedländer 3*, 693); färbt Baumwolle direkt.

Ristenpart.

Azobillantcarmin B (*M. L. B.*), 1910, saurer Wollfarbstoff für Garn und Stück im Glaubersalz-Schwefelsäurebade, gut waschecht.

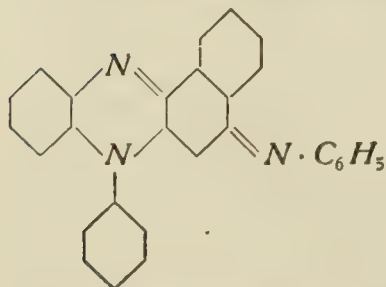
Ristenpart.

Azocardinal G (*Agfa*), saurer Azofarbstoff aus o-Nitranilin und Äthylbenzylanilinsulfosäure [1893]. Ziegelrotes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich; färbt Wolle und Seide in saurem Bade licht-, alkali- und säureecht.

Ristenpart.

Azocarmin B, BX (*BASF*), saurer Azinfarbstoff, dargestellt durch Einführung dreier Sulfogruppen in das Azocarmin G mittels rauchender Schwefelsäure (*D. R. P.* 58601 [1890], *Friedländer 3*, 329) und Überführung in das einfach saure Natriumsalz: $C_{28}H_{17}N_3S_3O_9Na_2$. Rotbraunes Pulver, färbt Wolle in saurem Bade orseille-rot.

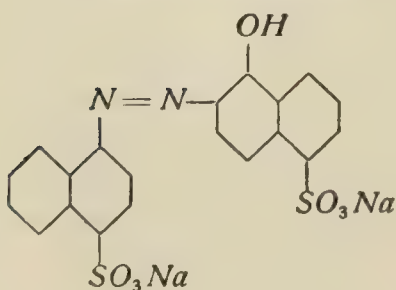
Azocarmin G (*BASF*), saurer Azinfarbstoff, dargestellt durch Verschmelzen



von Anilin-azo- α -naphthylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin zum nebenstehenden Phenylrosindulin, Sulfieren und Überführen in das Dinatriumsalz (*D. R. P.* 45370, *Friedländer 2*, 202). Goldglänzende rote Paste, in Wasser schwer löslich; egalisiert wie das vorige vorzüglich auf Wolle und Seide, licht- und säureecht, färbt Baumwolleneffekte nicht an.

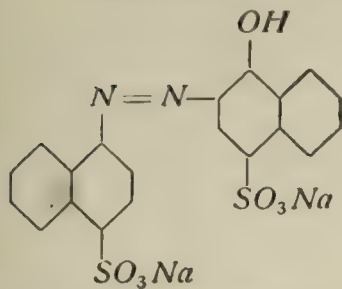
Ristenpart.

Azochromblau B (*Kalle*), beizenziehender Azofarbstoff, das alte Echtröt VR (*Bayer*), aus Naphthionsäure und 1-Naphthol-5-sulfosäure;



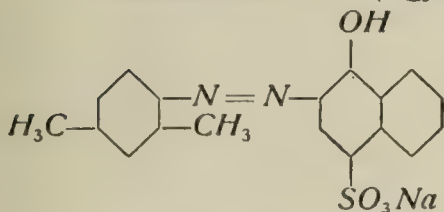
zu Blau entwickelt nach *D. R. P.* 66838 und 67240 (*Ciba*, übertragen auf *M. L. B.* 1892) (*Friedländer 3*, 791 und 793). Rotbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol mit blauroter Farbe löslich, färbt Wolle in saurem Bade blaurot, gibt mit Chrom entwickelt ein Marineblau von guter Licht-, Walk- und Dekaturechtheit, das Baumwolleneffekte weiß läßt.

Azochromblau R (Kalle) ist identisch mit Azosäurerubin R derselben Firma; dieses dient der direkten Färbung als saurer, jenes der Chromentwicklung als beizenziehender Azofarbstoff aus Naphthionsäure und Naphtholsulfosäure NW, dargestellt nach *D. R. P.* 26012 [1883] (*Friedländer* 1, 391). Die direkte Färbung auf Wolle in saurem Bade ist rot, die chromentwickelte violettblau. Die Färbung egalisiert schwierig, läßt Baumwolle fast weiß, Seide ganz weiß und ist sehr reib-, licht-, carbonisier- und schwefelecht.



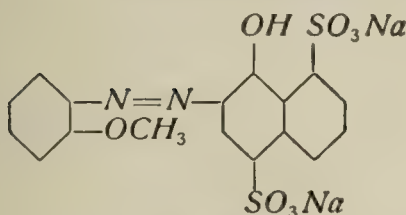
Ristenpart.

Azococcin 2R (Agfa), saurer Azofarbstoff aus Xylidin und α -Naphtholsulfosäure NW, dargestellt nach *D. R. P.* 26012 [1883] (*Friedländer* 1, 391); rotbraunes Pulver, in Wasser ziemlich schwer löslich; färbt auf Wolle und Seide ein licht-, dekatur- und wasserechtes Rot in saurem Bade.



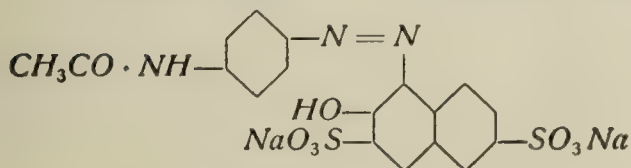
Ristenpart.

Azocochenille (Bayer), saurer Azofarbstoff aus o-Anisidin und α -Naphtholdisulfosäure Sch. (*D. R. P.* 40571, *Friedländer* 1, 393). Rotes Pulver, in Alkohol fast unlöslich, färbt in saurem Bade auf Wolle ein Scharlach von sehr guter Säure-, Alkali-, Schwefel- und ziemlich guter Lichtechtheit.

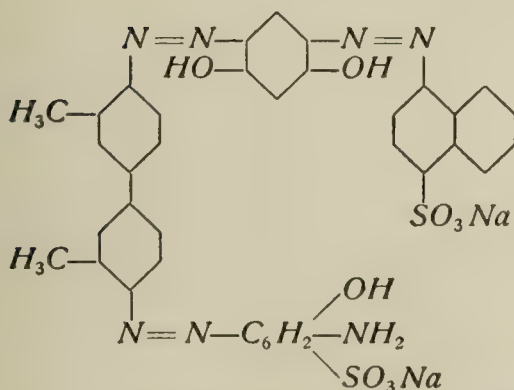


Ristenpart.

Azocorallin L (Wülfig), saurer Azofarbstoff aus p-Aminoacetanilid und β -Naphtholdisulfosäure R (*B.* 17, 344 [1884]). Zimtbraunes Pulver, färbt Wolle in saurem Bade ziemlich egal bräunlich rot.



Ristenpart.



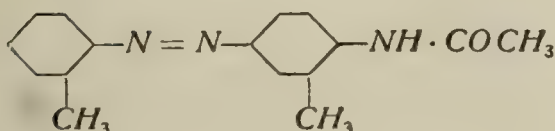
Azocorinth (Griesheim), substantiver Trisazofarbstoff aus Tolidin, Resorcin und Aminophenolsulfosäure III mit Naphthionsäure kombiniert (*D. R. P.* 71182, *Friedländer* 3, 693). Schwärzlich braunes Pulver, färbt Baumwolle im Seifenbad lichteht bordeaux, auch für Halbseide.

Ristenpart.

Azodiphenylblau (Kalle), grauer Azinfarbstoff, entspricht dem „Nigrosin spritlöslich“ derselben Firma und anderer. Dargestellt durch Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin und salzsaurem Anilin mit metallischem Eisen auf 180° (1867). Kommt für Gespinnstfasern wegen seiner Wasserunlöslichkeit nicht in Betracht; man gewinnt daraus durch Sulfurieren die wasserlöslichen Nigrosine. Außerdem dient es, mit Chrysoidin gemischt und als Spritlack gelöst, als schwarze Anstrichfarbe.

Ristenpart.

Azodermin (Agfa), Monoacetylaminotoluol, hellziegelrotes Pulver vom Schmelzp. 185–186°, schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol, reichlich in Chloroform. Als „entgiftetes Aminoazotoluol“ an Stelle des letzteren (s. d.) empfohlen, zumal es auch minder färbt.



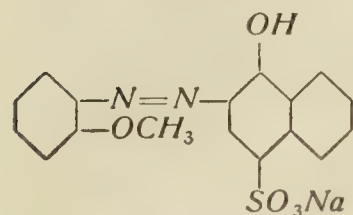
Zernik.

Azodolen (*Kalle*), Gemisch von gleichen Teilen Pellidol (s. d.; = Diacetyl-aminoazotoluol) und Jodolen (s. d.). 1912 empfohlen als die Epithelisierung beförderndes Mittel. *Zernik.*

Azodunkelgrün A (*Geigy* 1909), saurer Azofarbstoff, färbt ein gut egalisiertes Grünschwarz auf Wolle, das besonders zum Abtönen von Blauholzschwarz und Violett verwendet wird. *Ristenpart.*

Azoechtblau B, BD, BR (*Cassella* 1911), saure Azofarbstoffe, färben ein licht- und wasserechtes Marine- und Dunkelblau auf Wolle in saurem Bade. Gern für Damenkonfektionsstoffe sowie in der Hut- und Garnfärberei verwendet. *Ristenpart*

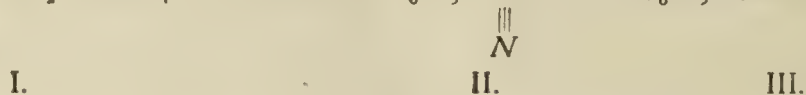
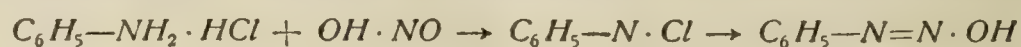
Azoechtviolett 2R (*Cassella* 1911), saurer Azofarbstoff, egalisiert gut auf Wolle und Seide in saurem Bade, sehr licht- und alkaliecht. *Ristenpart.*



Azoeosin G (*Bayer, Kalle*), saurer Azofarbstoff aus o-Anisidin und α -Naphtholsulfosäure NW (*E. P.* 2237 [1883]). Rotes Pulver, in Alkohol wenig löslich, färbt Wolle in saurem Bade licht-, schwefel- und säureecht bläulich rot. *Ristenpart.*

Azofarbstoffe ist die Bezeichnung für sehr verschiedenartig gefärbte Verbindungen der aromatischen Reihe, welche als charakteristischen chromophoren Komplex die sog. Azogruppe – $N=N$ – in Verbindung mit einem, meist zwei aromatischen Resten enthalten (rein aliphatische Azoverbindungen sind für Färbezwecke zu schwach gefärbt). Die technisch überaus einfachen und bequemen Darstellungsmethoden dieser Verbindungen, die Möglichkeit, mit geringem Zeitaufwand zahlreiche neue Repräsentanten dieser Kategorie darzustellen, waren die Veranlassung, daß diese Gruppe seitens der Farbenindustrie ganz besonders eingehend bearbeitet wurde und daß sie fast mehr technisch brauchbare Farbstoffe ergeben hat als alle anderen Farbstoffgebiete zusammen.

Wenngleich sich Azoverbindungen nach verschiedenen Methoden, z. B. durch alkalische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen oder durch Oxydation aromatischer Amine darstellen lassen, wird für die technische Gewinnung von Azofarbstoffen fast ausnahmslos die Kombinationsfähigkeit von Diazoniumverbindungen mit den verschiedensten Phenolen und aromatischen Aminen angewendet. Die Diazoniumverbindungen bilden daher die erste notwendige Komponente eines Azofarbstoffes, und da sie in der Farbenindustrie vorwiegend für diese Zwecke dargestellt werden, sei hier auf die gebräuchlichen Methoden und die wichtigsten Eigenschaften derselben kurz hingewiesen. Die von PETER GRIESS (1858) zuerst beobachtete Einwirkung von salpetriger Säure auf Salze primärer aromatischer Amine verläuft bekanntlich unter Wasserabspaltung und Bildung der ammoniumsalzähnlichen Diazoniumverbindungen, welchen die nachstehende Konstitution zukommt:



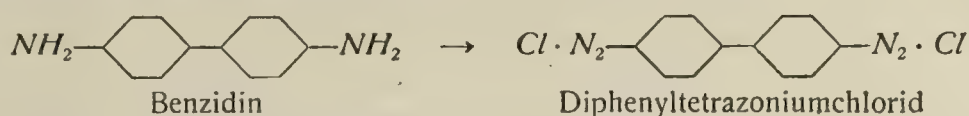
In neutraler, schwach essigsaurer oder schwach alkalischer Lösung scheint eine Atomverschiebung einzutreten, die durch die Formeln II–III ausgedrückt wird.

Für die technische Darstellung der Diazoniumverbindungen verwendet man gegenwärtig nicht mehr freie salpetrige Säure, sondern Natriumnitrit und läßt eine konz. Lösung desselben unter Rühren zu der mit 2–2½ Mol. Salzsäure angesäuerten, ev. mit Eis versetzten Lösung resp. Suspension des betreffenden Amins einlaufen, bis eine Probe der Flüssigkeit nach kurzem Stehen die Anwesenheit freier salpetriger Säure auf Jodkaliumstärkepapier angibt. Der Diazotierungsvorgang erfolgt bei löslichen Aminsäuren meist fast momentan und quantitativ, so daß sich die Reaktion zur Wertbestimmung

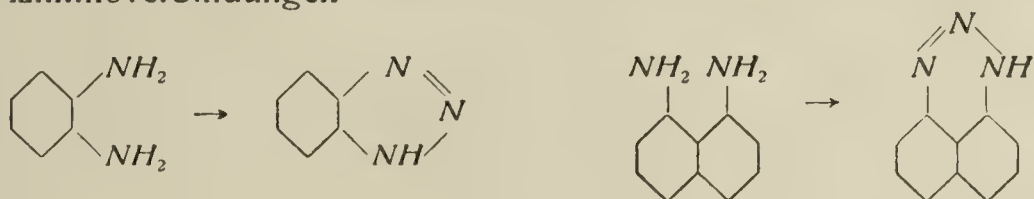
sowohl von primären Basen als auch von Nitrit eignet. Liegen schwerlösliche aromatische Aminoverbindungen vor, z. B. in Wasser schwerlösliche Aminosulfosäuren (Naphthionsäure), so bringt man sie durch Lösen in verdünnten Alkalien und Ausfällen mit Salzsäure in möglichst feine Verteilung und beendet die Reaktion nach dem Zufließenlassen der berechneten Menge Nitrit durch mehrstündiges Rühren.

Bei schwach basischen Aminen (z. B. Nitranilin), deren Salze in Wasser dissoziieren, genügt häufig ebenfalls eine feine Verteilung, welche durch Verdünnen der stark salz- oder schwefelsauren Lösung des Amins mit Wasser erzielt wird. Sehr schwach basische Amine (die technisch nur sehr selten zur Verwendung kommen), lassen sich in konz. Schwefelsäure durch Zugabe von Nitrose (Lösung von Nitrit in konz. Schwefelsäure) diazotieren.

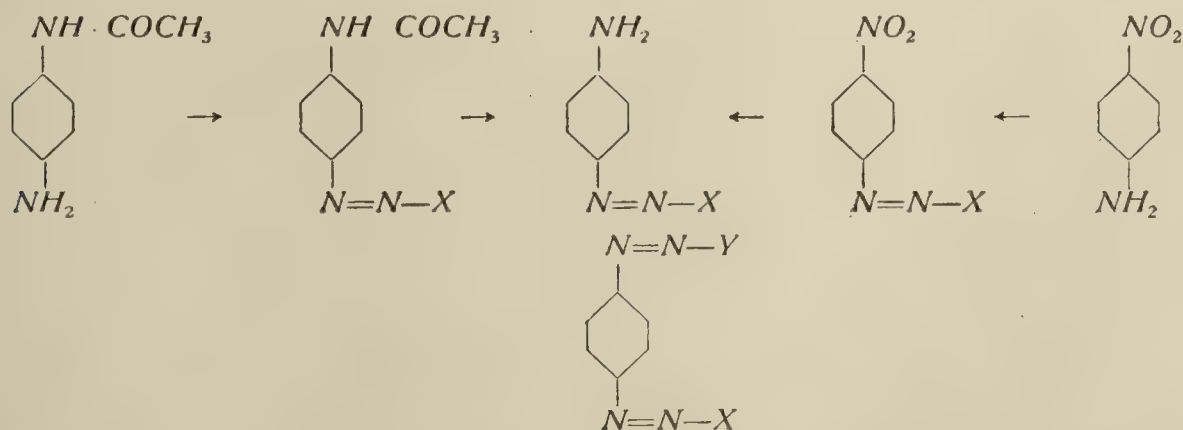
Durch diese einfachen Operationen können fast alle primären aromatischen Amine in die entsprechenden Diazoniumverbindungen übergeführt und für die Darstellung von Azofarbstoffen benutzt werden. Die Reaktion läßt sich aber unter denselben Bedingungen auch auf verschiedene aromatische Diamine ausdehnen, namentlich auf solche, die zwei Aminogruppen in verschiedenen Benzolkernen enthalten, und führt hier zu den entsprechenden Tetrazoniumsalzen z. B.



Befinden sich 2 Aminogruppen in demselben Benzolkern, so treten meist Komplikationen ein; so bei o-Diaminen, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Aziminoverbindungen



übergehen (das gleiche Verhalten zeigen 1,8-Diaminonaphthalinderivate); ferner bei p-Diaminen. Hier sind Oxydationsvorgänge, die zu Chinonderivaten führen, bei der direkten Einwirkung von salpetriger Säure kaum zu vermeiden. Man kann sich aber behufs Darstellung des gewünschten 1,4-Disazofarbstoffs in der Weise helfen, daß man beispielsweise statt vom p-Phenylendiamin von seiner Monoacetylverbindung ausgeht, die freie Aminogruppe desselben in üblicher Weise diazotiert, mit einem Phenol etc. zu einem Azofarbstoff vereinigt, die Acetylgruppe durch Verseifen entfernt und den entstehenden Aminoazofarbstoff nochmals diazotiert und kombiniert. Zu demselben Resultat gelangt man auch durch Reduktion eines p-Nitroazofarbstoffes zu dem p-Aminoazofarbstoff mittels Schwefelnatriums, nochmaliger Diazotierung etc.



Die direkte Tetrazotierung von m(1,3)-Diaminen gelingt zwar bei Gegenwart eines (meist unbequem) großen Überschusses starker Mineralsäuren. Bei Abwesenheit eines solchen entstehen jedoch meist direkt Azofarbstoffe (der Bismarckbraungruppe), indem eine zunächst durch Zusatz von Nitrit entstehende Diazoniumverbindung sich

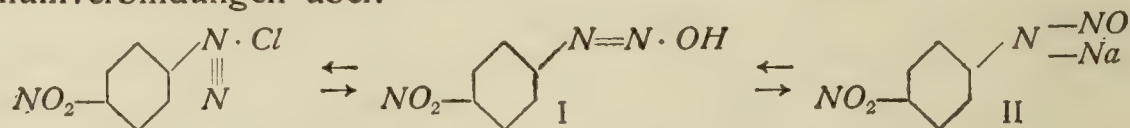
sofort mit einem nicht diazotierten Molekül des m-Diamins vereinigt. Auch hier ist daher ein sukzessives Diazotieren unter Verwendung von Monoacet-m-diaminen angezeigt.

Nicht diazotierungsfähig sind ferner Amine, welche einen Azorest in o-Stellung enthalten, sog. o-Aminoazofarbstoffe, während die Diazotierung von p-Aminoazofarbstoffen meist glatt und normal verläuft.

Besondere Vorsicht verlangt endlich die Diazotierung von o- und noch mehr von p-Aminophenolen, deren Diazoderivate wegen ihrer anhydridartigen Natur auch besondere Bedingungen bei der Kombination zu Azofarbstoffen erfordern.

Die Beständigkeit der Diazoniumverbindungen variiert stark und wird im allgemeinen durch die Anwesenheit negativer Gruppen, wie der Nitro- oder Sulfo-Gruppe, erhöht, so daß derartige Verbindungen bei ihrer Darstellung keines Zusatzes von Eis bedürfen. (Die Diazoverbindung mancher Naphthylaminsulfosäuren und namentlich die der o-Aminonaphtholsulfosäure lassen sich in der Kälte [in H_2SO_4] sogar ohne Zersetzung nitrieren, bromieren etc.; Darstellung von Nitrodiazonaphthol-4-sulfosäure aus 1, 2-Diazonaphtholsulfosäure für Eriochromschwarz A.).

Für gewisse Zwecke hat sich die Herstellung von versandfähigen Diazoverbindungen in fester Form als wünschenswert erwiesen. Sie gelingt namentlich beim p-Nitranilin durch vorsichtiges Eindampfen der stark sauren Diazolösung im Vakuum und Beseitigen des noch restierenden Wassers durch Zusatz eines wasserfreien und wasseraufnehmenden neutralen Salzes. So ist das Azophorrot (*M. L. B.*) mit trockenem Aluminiumsulfat, das Nitrazol (*Cassella*) mit trockenem Glaubersalz hergestellt. Sehr beständig sind auch die sog. Isodiazoverbindungen, die sich durch Einwirkung von starker Natronlauge auf Diazoniumsalze bilden, besonders leicht, wenn dieselbe stark negative Gruppen (NO_2) enthalten. Sie liefern beständige Alkalisalze, deren Konstitution vermutlich durch die nachstehende Formel ausgedrückt wird, und gehen erst durch Eintragen in Mineralsäuren wieder in kombinationsfähige Diazoniumverbindungen über.



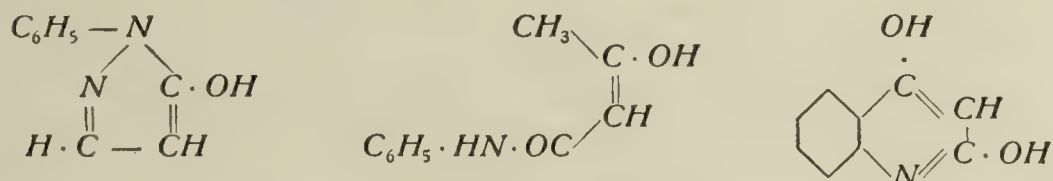
Der Formel II entspricht das Nitrosamin der *BASF*.

Alle Diazoniumverbindungen werden durch Belichtung mehr oder weniger schnell zersetzt, und diese Eigenschaft muß auch in der Färberei berücksichtigt werden, manche so energisch, daß man sie zu photographischen Zwecken benutzen kann.

Die Vereinigung einer aromatischen Diazoverbindung mit einem kombinationsfähigen Phenol oder Amin zu einem Azofarbstoff erfolgt unter geeigneten Bedingungen und, wenn beide Komponenten sich in Lösung befinden, fast momentan und quantitativ, so daß man häufig die Menge des Phenols etc. mit einer Lösung einer Diazoverbindung von bekanntem Gehalt titrimetrisch bestimmen kann (Tüpfelprobe). Ist eine der Komponenten schwer löslich, so erfordert die Farbstoffbildung längere Zeit und muß durch mehrstündiges ev. mehrtägiges Rühren beendet werden. Die Schnelligkeit derselben hängt ferner sowohl von der Zusammensetzung des Phenols als auch von der Diazoverbindung ab. Auch unter letzteren bestehen Differenzen in der Reaktionsfähigkeit; meist sind die aus Halogen- oder Nitroaminen dargestellten die reaktionsfähigsten, die aus o-Aminophenolen die am trägsten reagierenden, so daß bei diesen bisweilen die Kupplung bei höherer Temperatur vorgenommen werden muß.

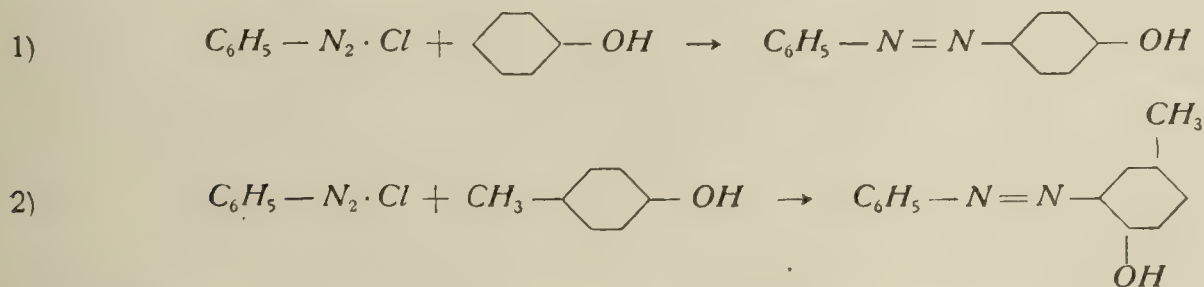
Hiervon abgesehen, arbeitet man wegen der Zersetzlichkeit der Diazoniumverbindung meist bei gewöhnlicher oder ev. niedriger Temperatur (unter Zusatz von

Eis) und läßt die Diazoniumverbindung (in Lösung oder Suspension) zur Phenol- oder Aminlösung unter Rühren zufließen. Je nach der Natur der zweiten Komponente sind die chemischen Bedingungen, unter denen die Farbstoffbildung erfolgt, prinzipiell verschieden. Die Kombination von Diazoverbindungen mit Phenolen wird stets in schwach sodaalkalischer Flüssigkeit vorgenommen, und die Alkalität muß bis zum Schlusse aufrecht erhalten bleiben, da meist schon bei ganz schwach saurer oder neutraler Reaktion (Abwesenheit von OH^- -Ionen) keine Kupplung mehr eintritt. Andererseits wirkt zu starke Alkalität häufig zersetzend auf die Diazoniumverbindungen ein oder lagert sie (wie z. B. beim p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid) schnell in die nicht kuppelnden Isodiazoverbindungen um. Chemisch ist die Farbstoffbildung wohl als ein Additionsvorgang aufzufassen: die Diazoverbindung lagert sich an die doppelte, durch die Hydroxylgruppe „aktivierte“ Bindung des Benzolkerns an; auch andere, nicht aromatische Verbindungen analoger Konstitution, wie Acetessigester, geben infolgedessen in alkalischer Lösung mit Diazoniumverbindungen Azofarbstoffe. Technisch verwendet werden namentlich Phenylpyrazolonderivate, seltener Acetessigsäureanilid und 1,3-Dioxychinolin

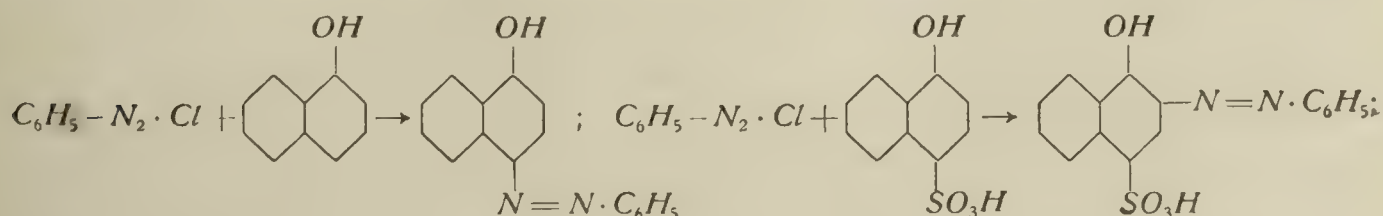


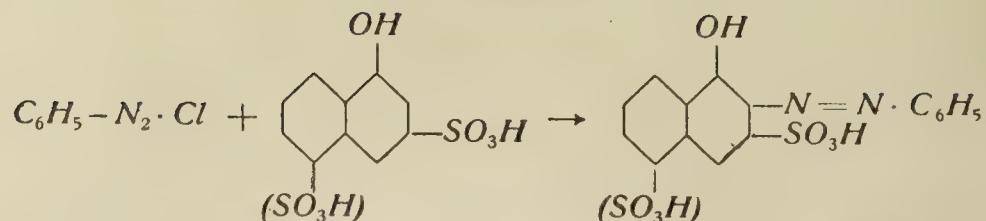
Hiernach ist es (bei Berücksichtigung der Additionsvorgänge an konjugierten Doppelbindungen) verständlich, daß sich bei der Kombination von Diazobenzol mit Phenol p-Oxyazobenzol (1) bildet.

Ist die p-Stellung zur Hydroxylgruppe des Phenols durch stabile Substituenten besetzt (instabile, wie die o-Sulfo- oder o-Carboxylgruppe werden bisweilen durch die Azogruppe eliminiert), so erfolgt, wenn auch nicht so leicht, unter den gleichen Bedingungen die Vereinigung in der o-Stellung zur Hydroxylgruppe (2)

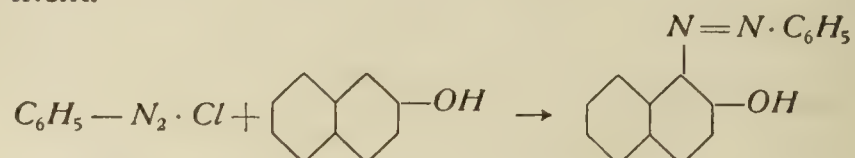


Sind sowohl die o- wie die p-Stellungen zur Hydroxylgruppe substituiert, so reagiert die Diazoverbindung überhaupt nicht. An Stelle von Phenol und seinen Derivaten lassen sich mit dem gleichen Erfolg auch die Phenole der Naphthalinreihe mit Diazoverbindungen kombinieren. Auch hier entstehen je nach der Stellung der substituierenden Gruppen beim α -Naphthol o- und p-Azoderivate; doch hat sich herausgestellt, daß die Sulfo-Gruppe in der Stellung (5) und noch mehr in der Stellung (3) beim α -Naphthol vermutlich aus sterischen Gründen trotz unbesetzter 4-Stellung zur Bildung von o-Oxyazoderivaten Veranlassung gibt.



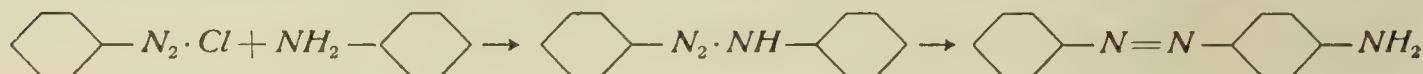


Ausschließlich o-Oxyazoderivate bilden sich aus allen Substitutionsprodukten (Sulfosäuren) des β -Naphthols, welche die wertvollen färberischen Eigenschaften der α -Naphthol-o-Oxyazofarbstoffe teilen, u. zw. findet der Eintritt des Azorestes ausschließlich in der Stellung 1 (nie 3) statt; ist diese durch stabile Substituenten besetzt, überhaupt nicht.

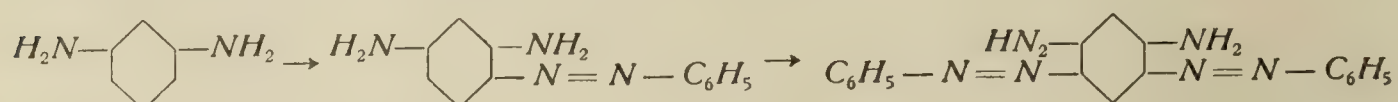


Befinden sich im Naphthalin zwei Hydroxylgruppen in verschiedenen Kernen, so ist in den meisten Fällen eine Kombination des betreffenden Dioxynaphthalins mit zwei Molekülen einer Diazoverbindung möglich. Das gleiche Verhalten zeigt in der Benzolreihe nur das Resorcin, während 1,2- und 1,4-Dioxyderivate nur schwierig kombiniert werden können und für die Darstellung von Azofarbstoffen keine Verwendung finden. Ebenso macht man technisch nur selten von der Möglichkeit Gebrauch, Phenol (Salicylsäure) und α -Naphthol mit 2 Mol. einer Diazoverbindung zu Disazofarbstoffen zu vereinigen.

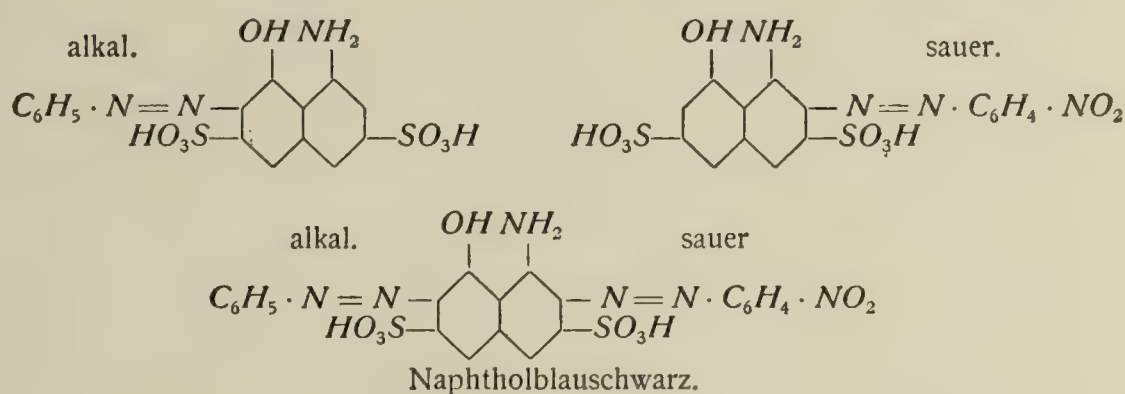
Kombination von Diazoverbindungen mit Aminen: Die Vereinigung beider Komponenten erfolgt hier in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung, wobei bei Anwendung von Anilin, o-Toluidin und m-Xylidin als zweiter Komponente sich zunächst eine sog. Diazoaminoverbindung bildet, welche erst durch Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin etc. in Aminoazobenzol umgelagert wird.



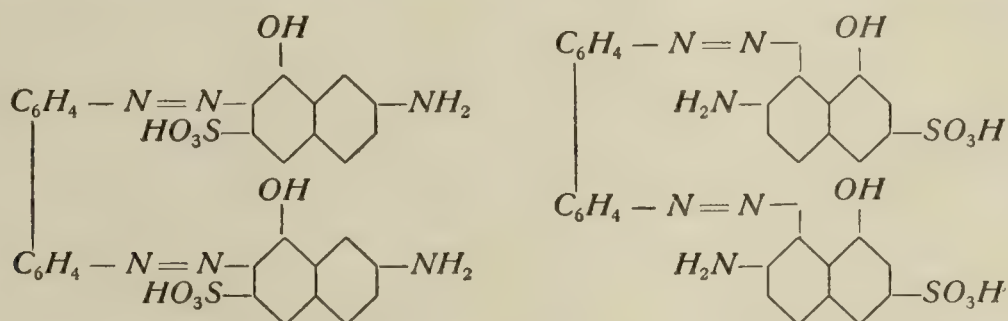
Bei einer Anzahl anderer primärer Amine findet diese Umlagerung aber offenbar so schnell statt, daß man bei der Kombination direkt eine Aminoazoverbindung erhält. Es gilt dies namentlich für das m-Toluidin, p-Xylidin, Aminokresyläther, α -Naphthylamin und seine 6- und 7-Monosulfosäure (siehe unter Disazofarbstoffe). Ebenfalls gehen Alkyl- und Arylderivate primärer Basen gleichfalls meist direkt in die Aminoazoverbindungen über. Die Neigung zur Bildung derartiger Verbindungen ist jedoch bei den Aminbasen erheblich geringer als bei den Phenolen, so daß häufig substituierende Gruppen namentlich negativer Natur auch bei freien o- und p-Stellungen des Amins die Kupplungsfähigkeit verhindern. Auch aus sterischen Gründen findet bisweilen trotz freier o- oder p-Stellung keine Farbstoffbildung statt; so wirkt beim β -Naphthylamin eine Sulfogruppe in 8-Stellung hindernd auf den Eintritt des Azorestes in 1. Von der Kupplungsfähigkeit der aromatischen Diamine gilt das gleiche wie von der der Dioxybenzole etc. Die 1,2- und 1,4-Verbindungen finden auch hier keine praktische Verwendung, dagegen sind die m-Diamine sehr viel gebrauchte und wichtige Komponenten, welche sich sowohl mit einem als auch mit 2 Mol. einer oder verschiedener Diazoverbindungen sehr leicht zu (braunen) Mono- und Disazofarbstoffen vereinigen lassen:



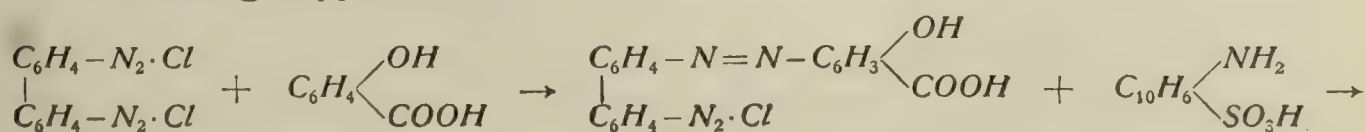
Das hinsichtlich ihrer Kupplungsbedingungen verschiedene Verhalten von Phenolen und Aminen gegen Diazoniumverbindungen hat sich mit großem Erfolg auf Verbindungen anwenden lassen, welche in dem gleichen Molekül, aber in verschiedenen Benzolkernen, gleichzeitig OH - und NH_2 -Gruppen enthalten, namentlich bei heteronuklearen Aminonaphtholen und ihren Sulfosäuren, und kann hier zu zwei Reihen isomerer und häufig ganz verschieden gefärbter Azofarbstoffe führen. Läßt man auf solche Aminonaphthole in alkalischer Lösung Diazoniumverbindungen einwirken, so verhalten sie sich wie Naphtholderivate; die OH -Gruppe wirkt dirigierend auf den Eintritt des Azorestes in die o- oder p-Stellung; umgekehrt entstehen in schwach saurer Lösung Azofarbstoffe, welche den Azorest in o- oder p-Stellung zur Aminogruppe enthalten, und diese sind dann bei Gegenwart von Alkalien noch imstande, ein zweites Diazoniummolekül zu einem Disazofarbstoff zu binden.

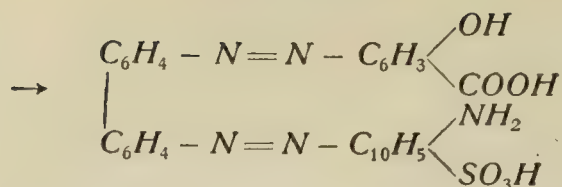


Obige Kupplungsbedingungen sind nicht nur sehr allgemein bei der Verwendung von Diazonium-, sondern auch von Tetrazoniumverbindungen gültig. So entsteht der Disazofarbstoff aus tetrazotierter Diaminostilbendisulfosäure mit 2 Mol. Phenol (Brillantgelb) in alkalischer, mit 2 Mol. Naphthionsäure (Hessisch Purpur) in saurer Lösung, ferner entsteht nach derselben Regel aus tetrazotiertem Benzidin und 2 Mol. 2,8-Aminonaphthol-6-monosulfosäure bei alkalischer Kupplung ein amidierter Naphthol-, bei saurer ein hydroxylierter β -Naphthylaminazofarbstoff:

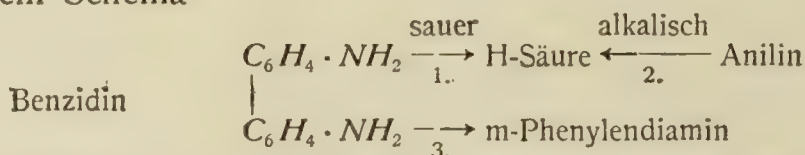


Die Farbstoffbildung verläuft hier und in analogen Fällen, namentlich bei saurer Kombination, nicht momentan, sondern in zwei trennbaren Phasen, und die wesentlich langsamere Kupplungsenergie der zweiten Diazogruppe gestattet die Darstellung wichtiger sog. gemischter oder unsymmetrischer Disazofarbstoffe. So reagiert Tetrazodiphenyl schwachsauer zunächst nur mit 1 Mol. Naphthionsäure etc. unter Bildung eines Zwischenkörpers, der noch eine freie Diazogruppe enthält. Dieser kann z. B. sauer mit einem zweiten Mol. eines anderen Amins oder alkalisch mit einem Phenol gekuppelt werden:





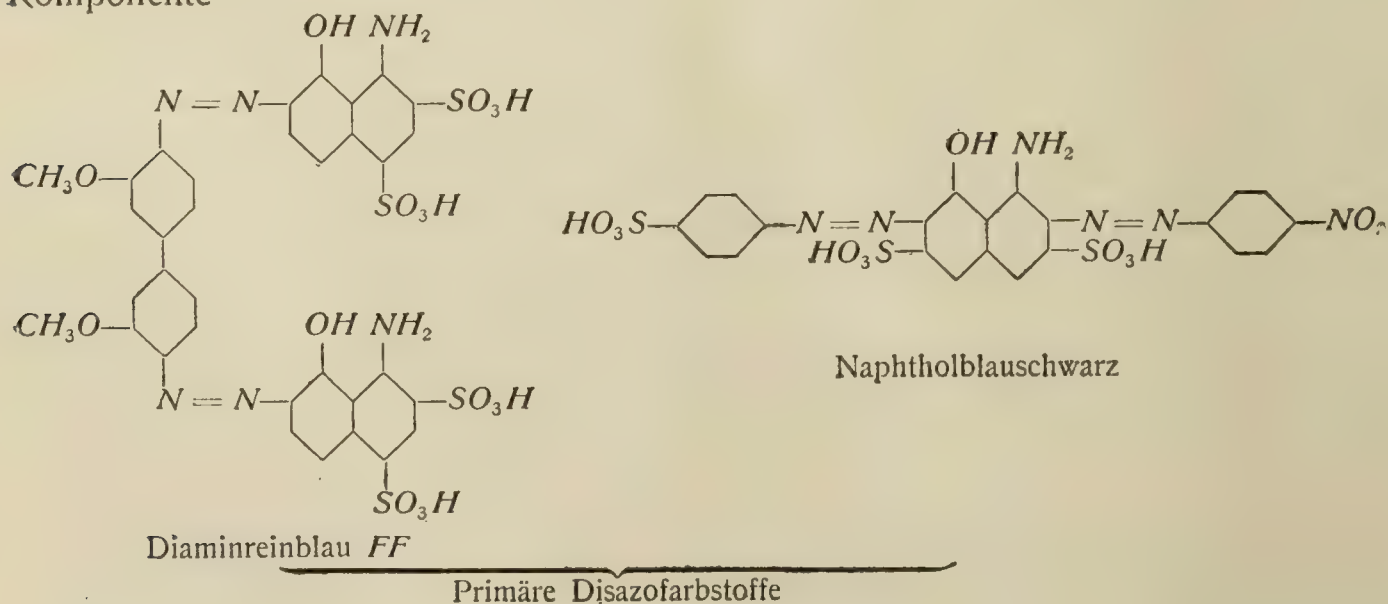
Auch bei einer verhältnismäßig geringen Zahl von diazotierbaren und kombinierbaren Verbindungen wächst die Zahl der daraus nach den vorstehend skizzierten Methoden erhältlichen Azokombinationen ins Unübersehbare, und der Überblick wird außerordentlich erschwert. Eine Einteilung der Azofarbstoffe auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung ist kaum durchführbar, und auch eine rationelle Nomenklatur bietet außerordentliche Schwierigkeiten. Bei einfacheren Farbstoffen ist es am bequemsten, bei der Bezeichnung mit der zum Diazotieren bestimmten Base zu beginnen, die Diazotierung durch ein angefügtes „azo“ auszudrücken und die mit der Diazoverbindung kombinierte Komponente anzufügen. Z. B. Orange II = Sulfanilsäure-azo- β -naphthol. Drückt man den Vorgang der Diazotierung und Kombination durch einen ev. numerierten Pfeil aus, so leistet diese Schreibweise alles, was man über die Zusammensetzung und Darstellung zu wissen braucht. So ergibt sich z. B. aus dem Schema

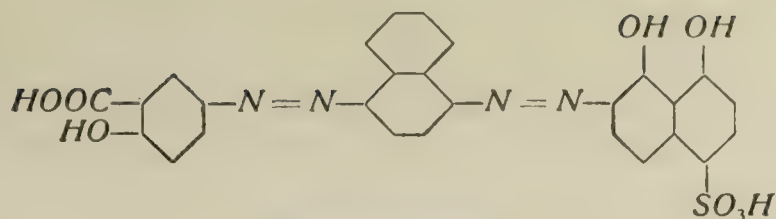


daß Direkttiefschwarz vorstehender Formel in der Weise dargestellt wird, daß man Benzidin zunächst in seine Tetrazoverbindung überführt, in saurer Lösung mit 1 Mol. H-Säure kombiniert, auf die entstehende, noch eine freie Diazogruppe enthaltende Verbindung schwach alkalisch 1 Mol. diazotiertes Anilin einwirken läßt und hierauf die zweite Diazogruppe des Benzidins mit m-Phenylendiamin vereinigt.

Man unterscheidet Mono-, Dis-, Tris- und Polyazofarbstoffe nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Azogruppen. Man bezeichnet ferner als primäre Disazofarbstoffe sowohl solche, welche durch Kombination eines tetrazotierten Diamins mit 2 Mol. einer zweiten Komponente entstehen, wie solche, welche man durch Kombination zweier Moleküle einer und derselben oder zweier verschiedener Diazoverbindungen mit einer Komponente erhält, welche imstande ist, zwei Diazoreste zu binden.

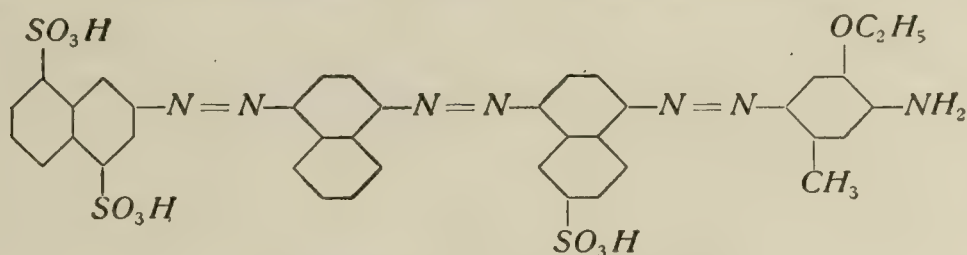
Dagegen entsteht ein sekundärer Disazofarbstoff durch Diazotierung eines p-Aminoazofarbstoffs und Kombination der Diazoverbindung mit einer weiteren Komponente





Diamantschwarz
Sekundärer Disazofarbstoff.

Enthält ein primärer oder sekundärer Disazofarbstoff noch eine diazotierbare Amino-
gruppe oder einen kombinationsfähigen Phenol-(Naphthol-)Rest, so ist die Möglich-
keit der Darstellung von Trisazofarbstoffen gegeben, aus denen sich ev. nach dem-
selben Schema Tetrakis- oder noch höhere Polyazofarbstoffe gewinnen lassen. Z. B.

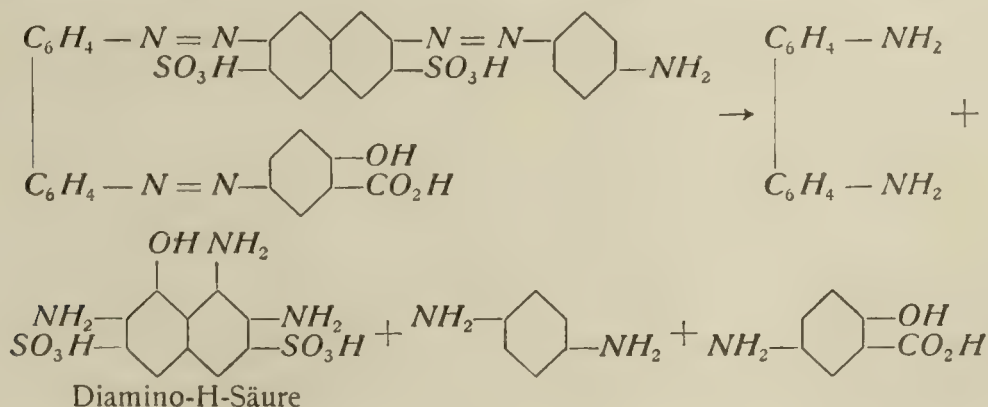


Diaminogenblau NR, Trisazofarbstoff

(kann auf der Faser diazotiert und mit β -Naphthol zu einem Tetrakisazofarbstoff
entwickelt werden).

Allgemeine Eigenschaften. Wie das Azobenzol werden auch sämtliche Azo-
farbstoffe durch Reduktionsmittel zunächst in Hydrazoverbindungen übergeführt
(namentlich in alkalischer Lösung, z. B. durch verdünntes Ammoniak und Zinkstaub),
weiterhin unter Addition von 4 Wasserstoffatomen an der Stelle der doppelten Stick-
stoffbindung aufgespalten, wobei das Molekül in zwei (bei Polyazofarbstoffen in
entsprechend mehr) Spaltungsstücke zerfällt. Als eines derselben wird die zum Diazo-
tieren und Kombinieren benutzte erste Komponente regeneriert, während das damit
kombinierte Phenol oder Amin als o- oder p-Aminoderivat auftritt. So entsteht aus
Orange II (Sulfanilsäure-azo-naphthol) bei der Reduktion Sulfanilsäure und o-Amino-
naphthol; auch kompliziertere Azofarbstoffe lassen sich so in die ursprünglichen
resp. amidierten Komponenten zerlegen.

So zerfällt z. B. das Diazoolive (Bayer) bei der Reduktion wie folgt:



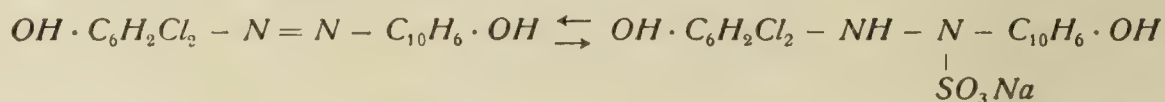
Da sich die Spaltungsprodukte entweder in Substanz isolieren (namentlich die Aus-
gangskomponente) oder durch ihre Farbenreaktionen identifizieren lassen (namentlich
bei den amidierten Komponenten), so bildet diese Reaktion ein vorzügliches Mittel
zur Aufklärung der Konstitution eines Azofarbstoffes. Sie ist ferner von großer
technischer Wichtigkeit für den Baumwoll- und Wolldruck, da sich das mit Azo-
farbstoffen gefärbte Gewebe durch Aufdruck von Reduktionsmitteln weiß ätzen läßt

(vorausgesetzt, daß die bei der Spaltung entstehenden Verbindungen durch Waschen mit Wasser entfernt werden können oder sich nicht durch Oxydation an der Luft weiter verändern, nachgilben).

Die Reduktion verläuft fast durchgängig so glatt, daß sie zur quantitativen Bestimmung von Azofarbstoffen resp. der Zahl der in ihnen enthaltenen Azogruppen benutzt werden kann. Man verwendet hierfür titrierte Lösungen von Zinnchlorür, Titanchlorür oder Natriumhydrosulfit, wobei berücksichtigt werden muß, daß etwa vorhandene Nitrogruppen ebenfalls reduziert werden.

Dagegen wirken Schwefelalkalien und Schwefelammonium auf p-Nitroazofarbstoffe (aus p-Nitraminen) meist nur unter Bildung von p-Aminoazofarbstoffen ein, ohne, daß die Azogruppe gespalten würde (vgl. die Darstellung von Viktoriaviolett aus Chromotrop).

Außer gegen Wasserstoff ist die Azogruppe auch gegen Bisulfit additionsfähig. Es entstehen aus unlöslichen Azofarbstoffen wasserlösliche, wenig gefärbte Additionsprodukte, aus denen der ursprüngliche Farbstoff z. B. durch Aufdruck der Bisulfitverbindung und Einwirkung von Alkalien auf der Faser regeneriert werden kann:



Technisch machte man von dieser Reaktion Gebrauch zur Darstellung der jetzt kaum mehr verwendeten Azarine z. B. Azarin S = Dichloraminophenol-azo-naphthol.

Nuance. Da die Färbung einer Azoverbindung auf die Anwesenheit der Azogruppe $-N=N-$ zurückgeführt werden muß, ist es verständlich, daß die Intensität der Färbung mit der Zahl der Azogruppen zunimmt und die Nuance sich verschiebt (in einem Polyazofarbstoff). Aber auch ihre Stellung zueinander spielt hierbei eine wichtige Rolle, und die größte Steigerung des Farbtons (bis schwarz) und der Intensität scheint einzutreten, wenn sich zwei Azogruppen in demselben Benzolkern in p-Stellung zueinander befinden. Die m-Stellung zweier Azogruppen bedingt meist eine braune Nuance; Farbstoffe mit o-ständigen Azogruppen sind bis jetzt nicht bekannt.

Hiervon abgesehen, ist aber auch die chemische Zusammensetzung der Komponenten und die Natur und Stellung der in ihnen vorhandenen substituierenden Gruppen von ausschlaggebender Bedeutung. Diese Einflüsse überlagern sich bei komplizierteren Azofarbstoffen außerordentlich. Ein Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution kann daher meist nur an Farbstoffen sehr ähnlicher Kategorien erkannt werden.

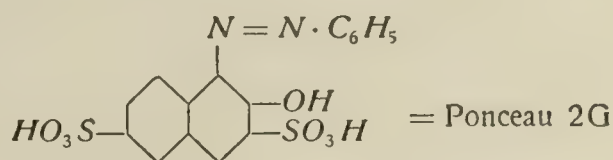
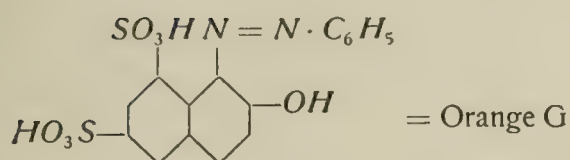
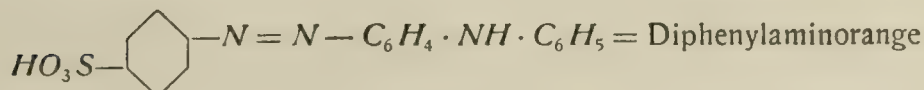
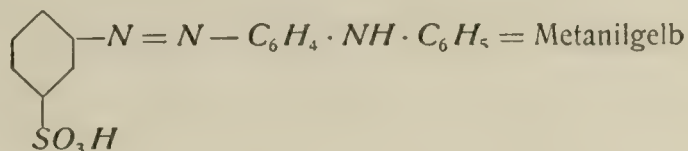
Zunächst bedingt ceteris paribus eine Vergrößerung des Moleküls sowohl der ersten wie der zweiten Komponenten eine Verschiebung der Nuance von gelb nach orange, rot, violett etc., z. B.

Anilin(C ₆ H ₅ · NH ₂)-azo-R-säure	= Ponceau 2 G
Xylidin(C ₈ H ₉ · NH ₂)-azo-R-säure	= Ponceau 2 R
Cumidin(C ₉ H ₁₁ · NH ₂)-azo-R-säure	= Ponceau 4 R
α-Naphthylamin(C ₁₀ H ₇ · NH ₂)-azo-R-säure	= Bordeaux B
Sulfanilsäure-azo-phenol	= gelb
Sulfanilsäure-azo-β-naphthol	= orange
Sulfanilsäure-azo-α-anthrol	= rotviolett
Anilin-azo-β-naphthol	= orange
p-Nitranilin-azo-β-naphthol	= rot.

Hierbei ist die Wirkung von aliphatischen gesättigten Methyl- etc. -Gruppen wesentlich geringer als die von kondensierten Benzolkomplexen (Naphthalin, Anthracen) oder ungesättigten Resten der Fettreihe.

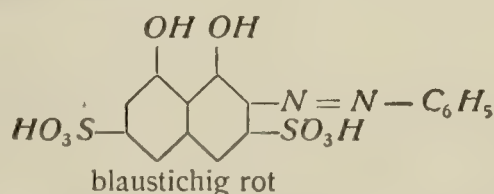
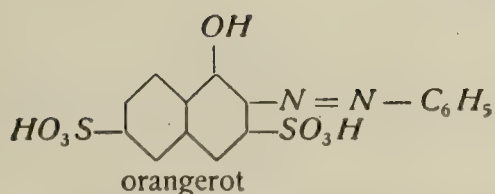
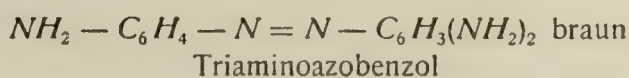
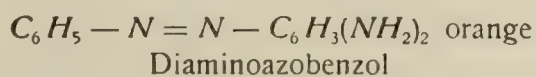
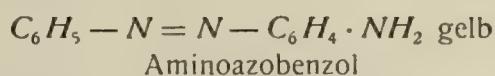
Ähnlich wie Methylgruppen wirken farbvertiefend die chemisch indifferenten Halogen- und Nitrogruppen, am stärksten ebenfalls in der p-Stellung zur Azogruppe.

Von chemisch aktiven Substituenten verändert die Carboxyl- und die Sulfo- gruppe die Nuance meist nur unerheblich (immerhin bisweilen stark genug, um praktisch wichtige Differenzen hervorzurufen — in demselben Benzolkern in p-Stellung am meisten, in Naphthalinazofarbstoffen heteronuklear am wenigsten):



Zahlreiche Scharlach- und ponceaurote Azofarbstoffe aus Naphtholsulfosäuren unterscheiden sich nur durch die Stellung der Sulfo- und Hydroxylgruppen. Ihre technische Bedeutung liegt vielmehr in ihrer Eigenschaft, die Wasserlöslichkeit der betreffenden Azofarbstoffe hervorzurufen oder zu erhöhen oder für eine bestimmte Verwendung in der Färberei geeignet zu machen. In o-Stellung zur Azogruppe scheinen Sulfo- und Hydroxylgruppen die Widerstandsfähigkeit gegen Licht günstig zu beeinflussen (bei Azofarbstoffen aus o-Aminosulfosäuren).

Sehr viel stärker ist der Einfluß jener Gruppen, die notwendigerweise in jedem Azofarbstoff vorhanden sein müssen, da mindestens eine Komponente desselben eine OH- oder NH₂-Gruppe enthalten muß. Diese Substituenten, wie auch die Alkyl- und Arylaminogruppen sind starke auxochrome Komplexe, und ihr Einfluß wächst naturgemäß mit ihrer Zahl, z. B.



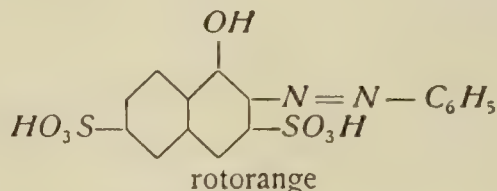
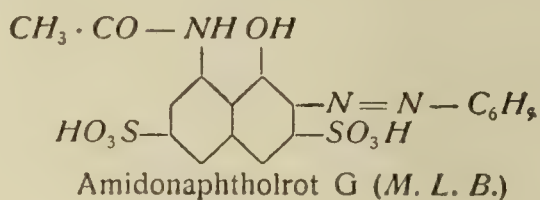
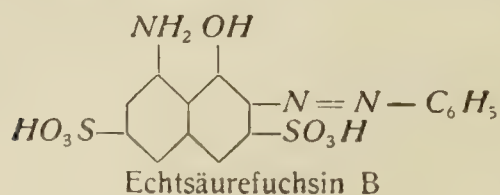
Von großer Wichtigkeit ist allerdings hierbei die Stellung, in welcher sich die OH- oder NH₂-Gruppen zur Azogruppe und zueinander befinden, wobei wie bei den Azogruppen die p-, ferner auch die o- und peri-Stellung am meisten farbver- tiefend wirken, während die m-Stellung den Farbton nach Braun modifiziert.

Ferner lassen sich auch schon rein chemisch wesentliche Unterschiede in dem Verhalten von o- und p-Oxy-, o- und p-Aminoazofarbstoffen konstatieren. Bei den o-Derivaten erscheint die Hydroxyl- resp. Aminogruppe durch die o-ständige Azo- gruppe (vielleicht aus sterischen Gründen) gewissermaßen maskiert. Die meisten o-Oxyazofarbstoffe vermögen mit Alkalien nicht oder nur sehr schwer Salze zu bilden, die bei den entsprechenden p-Oxyverbindungen leicht entstehen und häufig eine

ganz abweichende Nuance besitzen. o-Oxyazofarbstoffe haben daher meist die färberisch außerordentlich wichtige Eigenschaft der Alkaliechtheit, welche die p-Oxyverbindungen erst durch Alkylieren der Hydroxylgruppen erhalten. (Diese Operation läßt sich bei den o-Oxyverbindungen nur schwer durchführen.)

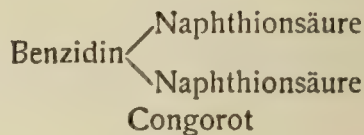
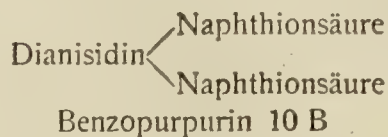
Ebenso ist auch bei den o-Aminoazofarbstoffen die Fähigkeit der Salzbildung meist stark vermindert, womit auch die Unmöglichkeit zusammenhängt, sie, wie es bei den p-Aminoderivaten leicht gelingt, weiter zu diazotieren.

Der auxochrome Charakter der Aminogruppe wird durch Ersatz ihrer Wasserstoffatome durch Methyl, Äthyl, Phenyl etc. nicht beeinflusst, die betreffenden Azofarbstoffe zeigen vielmehr häufig infolge Erhöhung des *Mol.-Gew.* eine Nuancenverschiebung nach Blau. Dagegen wird ihr Einfluß durch Acylierung nahezu aufgehoben, und die N-Acetyl-, Benzoyl-etc.-Derivate von Aminonaphtholen geben Azofarbstoffe, welche sich nicht prinzipiell von denen der unamidierten Naphthole unterscheiden



(Befindet sich die Aminogruppe [als sog. externe Aminogruppe] in dem nicht chromophoren Komplex des Azofarbstoffes, so ist sie ohne Wirkung auf die Nuance; vgl. Direktfärbende Baumwollazofarbstoffe c., S. 104.)

Auch bei der *OH*-Gruppe verändert der Ersatz von *H* durch Alkyl oder Acyl zwar die chemischen färberischen Eigenschaften (Alkaliunechtheit), aber nur wenig die Nuance, die hierdurch häufig reiner und klarer wird; daher die Verwendung von o- und p-Anisidin und Phenetidin zur Darstellung von alkaliechten Wollfarbstoffen, von Dianisidin für Baumwollfarbstoffe. Die *OCH₃*-Gruppen bewirken hier durchgängig eine starke Verschiebung der Nuance nach Blau:



Wichtiger häufig als die Veränderungen, welche durch den Eintritt von Substituenten hinsichtlich der Nuance hervorgerufen werden, sind diejenigen, welche sich auf das färberische Verhalten des betreffenden Farbstoffes beziehen. Die Anwesenheit mehrerer Amino- oder substituierter Aminogruppen macht die betreffende Azoverbindung zu einem basischen Farbstoff; die Anwesenheit von Sulfogruppen zu einem sauren. Schwachsauer sind hydroxylierte Azofarbstoffe, von denen diejenigen, welche zwei Hydroxylgruppen in der o-Stellung zueinander enthalten, als Beizenfarbstoffe benutzt werden können. Das gleiche gilt von den Farbstoffen, welche einen o-Oxycarbonsäurerest enthalten. Endlich zeigen auch gewisse, aus o-Aminophenolen hergestellte Azofarbstoffe die Eigentümlichkeit, beim Nachchromieren in beständige Chromlacke überzugehen.

Da in den meisten Fällen der Zusammenhang zwischen Konstitution, Nuance und färberischen Eigenschaften klar erkannt ist, läßt sich auf diesem Gebiet bereits planmäßig auf ein bestimmtes Resultat hin arbeiten.

Eine die Übersicht erleichternde Anordnung der zahlreichen Azofarbstoffe (denen ein wissenschaftliches Interesse in den meisten Fällen abgeht) wird am besten auf Grund ihrer praktischen Verwendung, d. h. ihrer färberischen Eigenschaft vorgenommen.

Es empfiehlt sich dabei folgendes Einteilungsprinzip:

1. Basische Azofarbstoffe, welche zum Färben von Wolle, Seide und tannierter Baumwolle in neutralem oder schwach saurem Bade verwendet werden.
2. Saure Azofarbstoffe,
 - a) die zum direkten Färben von Wolle und Seide in saurem Bade dienen,
 - b) beizenfärbende, welche, vermöge ihrer chemischen Konstitution, nach dem Auffärben auf der Faser durch eine Nachbehandlung mit Chromsalzen, meist unter Nuancenverschiebung, fixiert werden können.
3. Direktfärbende Azofarbstoffe, welche Baumwolle in alkalischem Bade direkt färben. Mit den Unterabteilungen
 - a) Baumwollazofarbstoffe aus p-Diaminen (Dis- und Polyazofarbstoffe) und
 - b) aus Amino-thiazolverbindungen,
 - c) Baumwollazofarbstoffe, welche 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure und deren Derivate als integrierenden Bestandteil enthalten.
4. Unlösliche Azofarbstoffe, welche auf der Faser erzeugt werden.
5. Azofarbstoffe, die zur Herstellung von gefärbten Lacken und Pigmentfarben dienen sollten.

1. Basische Azofarbstoffe.

Die Vertreter dieser Gruppe, die zu den am frühesten technisch dargestellten Azofarbstoffen gehören (Chrysoidin von H. CARO, 1875), sind verhältnismäßig wenig zahlreich und haben durch die Entdeckung anderer (namentlich der baumwollfärbenden Azofarbstoffe) wesentlich an praktischer Bedeutung verloren. Hervorzuheben sind:

p-Aminoazobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2$; gelb, das salzsaure Salz ist rotviolett, die Ausfärbungen der Verbindung infolgedessen säureempfindlich und unecht. Als Farbstoff nicht mehr in Gebrauch, bildet es gegenwärtig ein wichtiges Ausgangsmaterial für andere Farbstoffe (Induline, Polyazofarbstoffe, Echtgelb). Über seine Darstellung vgl. Aminoazobenzol Bd. I, 359 und Bd. II, 79.

In derselben Weise gewinnt man das (auch für die Safraninfabrikation benutzte) o-Aminoazotoluol aus o-Toluidin. Eine in Wasser kaum lösliche Aminoazobenzol-p-sulfosäure wird durch Sulfurieren von Aminoazobenzol mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte (bis zur Alkalilöslichkeit) erhalten (Komponente für Disazofarbstoffe).

Chrysoidin, salzsaures m-Diaminoazobenzol, resp. dessen Homologe (verschiedene Handelsmarken) aus diazotiertem Anilin resp. o-Toluidin und m-Phenylen-diamin resp. m-Toluyldiamin, liefern auf (tannierter) Baumwolle braunrote Töne (mit Safranin zusammen scharlachrote), die durch Nachbehandlung mit diazotiertem p-Nitranilin waschechter gemacht werden können unter Bildung eines schwerlöslichen Disazofarbstoffes $C_6H_5-N=N-C_6H_2(NH_2)_2-N=N-C_6H_4-NO_2$ (vgl. Baumwollazofarbstoffe). Diese auf die zweifache Kupplungsfähigkeit des m-Diamins zurückführbare Eigenschaft gestattet, es auch in komplizierteren Polyazofarbstoffen als Komponente zu verwenden.

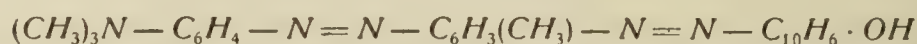
Bismarckbraun (verschiedene Handelsmarken). Mischungen von Triaminoazobenzol $NH_2 \cdot C_6H_4 - N = N - C_6H_3(NH_2)_2$ mit meist überwiegendem $C_6H_4 - N = N - C_6H_3(NH_2)_2$ resp. deren Homologen. Sie entstehen durch Einlaufenlassen einer Natriumnitritlösung (ca. 2 Mol.) in eine verdünnte Lösung von salzsaurem m-Phenylen-(Toluylen-)diamin (ca. 3 Mol.) (empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure). Die rötlichbraunen Farbstoffe dieser Kategorie finden hauptsächlich in der Lederfärberei Verwendung sowie als Komponenten in Polyazofarbstoffen.

Die basischen Eigenschaften einer Azoverbindung können nicht nur durch aromatische Aminogruppen hervorgerufen werden, sondern auch durch die stärker wirkenden tertiären aliphatischen oder durch quaternäre Ammoniumchloride. Hierher gehören:

Neuphosphin G (*Casseila*) und Tanninorange (*Cassella*) = Diäthyl-p-aminobenzylamin-azo-resorcin resp. -β-naphthol. Die Ausgangsbasis wird durch Nitrieren und Reduzieren von Diäthylbenzylamin (aus Benzylchlorid und Diäthylamin) erhalten. Ähnlich und gleichfalls für die Lederfärberei bestimmt ist Azophosphin (*M. L. B.*) aus m-Aminophenyltrimethylammoniumchlorid und Resorcin.

Wegen ihrer Fähigkeit, Wolle und Baumwolle in saurem Bade annähernd gleich stark zu färben, bilden die sog. Janusfarben (*M. L. B.*) eine besondere Gruppe. Es sind sekundäre Disazofarbstoffe mit der Anfangskomponente des Azophosphins + m-Toluidin + β-Naphthol (Janusrot) resp. Chrysoidin (Janusbraun).

Cl



Wichtiger ist das auch als Indoin (*BASF*), Naphthindon BB, Diazinblau BR etc. in den Handel kommende Janusblau (*M. L. B.*), die Kombination des diazotierten Safranins mit β-Naphthol. Das wasserlösliche dunkelblaue salzsaure Salz wird zur Herstellung von indigoähnlichen, befriedigend echten Tönen auf (tannierter) Baumwolle benutzt (die durch Reduktionsmittel, unter Regeneration des Safranins, rot geätzt werden können). Janusgrün ist Safranin-azo-dimethylanilin.

II. Saure Azofarbstoffe.

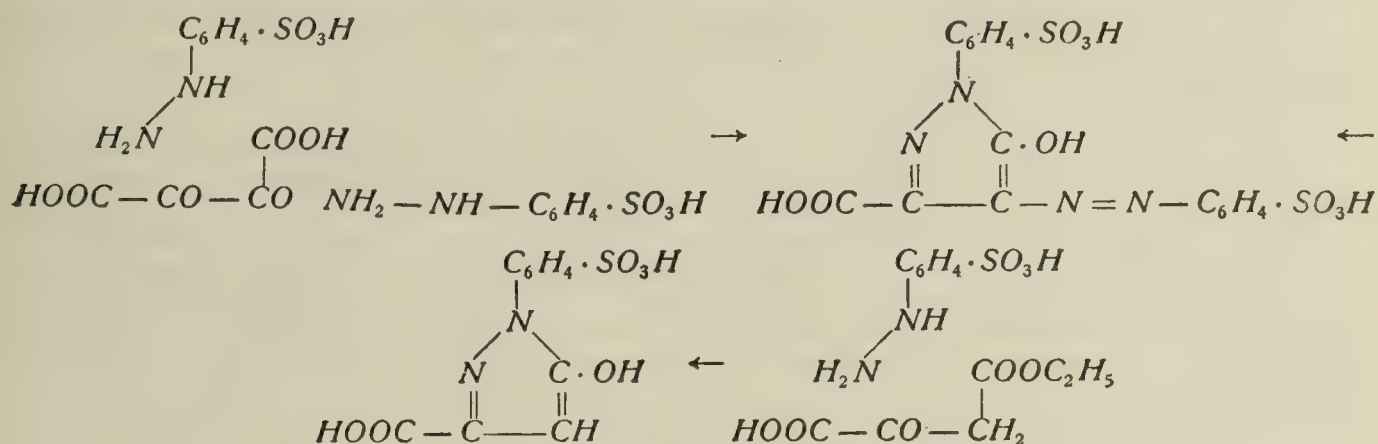
Die technische Darstellung dieser Gruppe von Azofarbstoffen bedingte eine vollständige Umwälzung in den Methoden der Wollfärberei, da sie ein überaus einfaches Färbeverfahren gestatten (in saurem Bade bei Gegenwart von verdünnter H_2SO_4 , $NaHSO_4$, Essigsäure oder Ameisensäure), das bis dahin nur bei sehr wenigen Farbstoffen (z. B. Indigcarmin) möglich war. Die direkt erhaltenen Färbungen sind allerdings zumeist nicht sehr waschecht (auch nur selten von größerer Widerstandsfähigkeit gegen Licht). Es ließen sich jedoch Verfahren ausfindig machen, wenigstens dem ersten Nachteil durch eine vorhergehende oder nachträgliche Behandlung mit Metall-, in erster Linie Chromsalzen zu begegnen, wodurch beständige unlösliche Chromlacke auf der Faser entstehen, und nach dieser ihrer färberischen Anwendung lassen sich die sauren Azofarbstoffe gliedern in:

- a) direkt gefärbte saure Azofarbstoffe,
- b) nachchromierbare resp. auf Beizen ziehende saure Azofarbstoffe.

Den sauren Charakter verdanken beide Gruppen fast durchgängig der Anwesenheit von Sulfogruppen, die (mit Ausnahme des Echtgelbs) nicht durch nachträgliche Sulfurierung, sondern durch Verwendung sulfhaltiger Komponenten in das Farbstoffmolekül eingeführt werden. Die Anordnung der wichtigeren hierher gehörigen Farbstoffe ist auf Grund ihrer Nuance vorgenommen.

a) Direkt gefärbte saure Azofarbstoffe.

Auch die einfachsten rein aromatischen Azoderivate besitzen eine mehr oder weniger rotstichig gelbe Nuance. Zu rein gelben gelangt man nur durch Verwendung von Phenylpyrazolonderivaten als zweiter Komponente, doch können derartige Farbstoffe¹ auch auf einem etwas abweichenden Wege gewonnen werden. Den ersten erhielt O. ZIEGLER (1884) durch Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazinsulfosäure auf 1 Mol. Dioxyweinsäure oder durch Kondensation gleicher Mol. Oxalessigester und Phenylhydrazinsulfosäure zu Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure und Kombination derselben mit diazotierter Sulfanilsäure.



Der Farbstoff, der als Tartrazin (BASF) in den Handel kam, färbt auf Wolle ein durch Lichtechtheit ausgezeichnetes reines Gelb.

Durch Kombination von Anilin (Sulfosäure) mit dem aus Phenylhydrazin (Sulfosäure) und Acetessigester leichter zugänglichen Methylphenylpyrazolon resp. dessen Sulfosäure werden analoge gelbe Farbstoffe erhalten (Flavazin L M. L. B). Nuance und Lichtechtheit werden durch Ersatz der Sulfanilsäure durch ihre Chlorderivate oder durch Orthosulfanilsäure verbessert (Xylengelb). Etwas rotstichiger als diese Farbstoffe färbt das in der Wollfärberei viel verwendete lichtechte und gut egalisierende

Echtgelb G, das durch Sulfieren von Aminoazobenzol mit rauchender Schwefelsäure bis zur Wasserlöslichkeit gewonnen wird. (Meist Disulfosäure; das röttere Echtgelb R ist Aminoazotoluoldisulfosäure.) Wichtiger noch ist das von ROUSSIN 1876 dargestellte orangefärbende

Orange II (β -Naphtholorange) aus diazotierter Sulfanilsäure (in kleinem Überschuss) und β -Naphthol, das zu den am häufigsten gebrauchten Säurefarbstoffen gehört. Von ähnlicher Nuance Orange I = Sulfanilsäure-azo- α -naphthol und Orange IV = Sulfanilsäure-azo-diphenylamin, das durch stärkere Säuren nach rot umschlägt; seine durch Nitrieren erhältlichen, in der Seidenfärberei als Citronin, Azoflavin, Azosäuregelb etc. benutzten Nitroderivate sind von diesem Mangel frei. Orange III = Sulfanilsäure-azo-dimethylanilin dient infolge seiner Säureempfindlichkeit als Indikator.

Metanilgelb = Metanilsäure-azo-diphenylamin übertrifft das isomere Orange IV an Lichtechtheit und ist gelbstichiger.

Ein entscheidender Fortschritt auf diesem Gebiete erfolgte 1877 durch H. CARO, 1878 durch H. BAUM; durch Ersatz der Anilinsulfosäure durch Naphthionsäure resp. Xylidin und des β -Naphthols durch seine einheitlichen Disulfosäuren R und G (3, 6 und 6, 8) wurden die ersten rein roten Wollfarbstoffe erhalten, die auch heute noch zu dem eisernen Bestande der Wollfärberei gehören.

¹ Ein Spezialwerk ist: G. COHN, Die Pyrazolonfarbstoffe (Stuttgart 1910).

An die beiden β -Naphtholdisulfosäuren schlossen sich mit dem nun energisch einsetzenden Ausbau der Naphthalinchemie sehr bald auch andere α - und β -Naphtholsulfosäuren an, namentlich die β -Naphthol-6- und -8-monosulfosäure, die β -Naphthol-3,6,8-trisulfosäure, ferner die α -Naphthol-4- und -5-mono- sowie -3,6- und 4,8-disulfosäuren, welche letztere mit denselben Diazoverbindungen etwas bläulichere und reinere Töne liefern als die β -Naphtholsulfosäuren. Die wichtigsten dieser roten Farbstoffe sind:

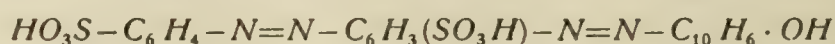
Echtröt A (BASF), Naphthionsäure-azo- β -naphthol; ziemlich schwer löslich, daher ziemlich waschecht, aber schlecht egalisierend. Als billigster (etwas braunstichig) roter Säurefarbstoff sehr viel in Gebrauch.

Echtröt B (BASF), Bordeaux B (Agfa), α -Naphthylamin-azo-R-säure, etwas bläulich als A. Leichter löslich ist Bordeaux D (BASF) aus Naphthionsäure und R-Salz, Marsrot (BASF) aus Naphthionsäure und 1,4-Naphtholsulfosäure.

Reiner und lebhafter in der Nuance sind die verschiedenen Xylidinscharlachs und Ponceaus, für welche in erster Linie R- und G-Säure als zweite Komponenten in Frage kommen, u. zw. liegt in dem Ponceau 2 R die Kombination m-Xylidin-azo-R-säure vor; p-Xylidin liefert mit R-Säure ein gelbstichigeres, Cumidin (aus p-Xylidin dargestellt) ein bläulicheres Ponceau (3 R). Ähnliche Nuancen zeigen die G-Säureazoderivate, Krystallscharlach und Brillantponceau 4 R = α -Naphthylamin- resp. Naphthionsäure-azo-G-säure. Von Derivaten der α -Naphtholsulfosäuren sind namentlich zu erwähnen Brillantcochenille (Cassella) = Xylidin-azo- α -naphthol-3,6-disulfosäure, Doppelbrillantscharlach 4 R (Bayer) = β -Naphthylamin-6-sulfosäure-azo-1,4-naphtholsulfosäure, Palatinrot (BASF) = α -Naphthylamin-azo- α -naphthol-3,6-disulfosäure und die bläulicheren Eosamin B (H) = Kresidin-azo- α -naphthol-3,8-disulfosäure, Azoeosin (Bayer) = o-Anisidin-azo-1,4-naphtholsulfosäure, Azogrenadine (Bayer) = p-Acet-p-phenylendiamin-azo- α -naphthol-4-mono- und -3,6-disulfosäure.

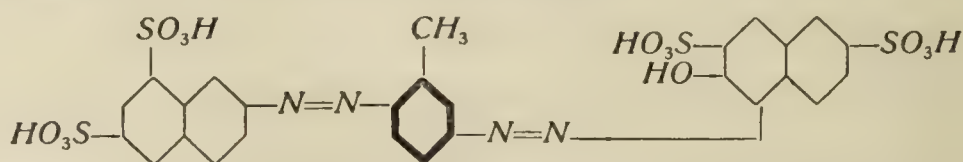
Mittels dieser Farbstoffe (am besten der Xylidinponceaus) gelang zum erstenmal der Ersatz der teuren (und umständlich auf Zinn- resp. Tonerdebeizen gefärbten) Cochenille, deren Ausfärbungen allerdings denen aller Azofarbstoffe an Wasch- und namentlich auch an Lichtechtheit bedeutend überlegen sind (am lichtechtesten noch Brillantcochenille). Doch reichen die Echtheitseigenschaften für viele Verwendungen aus, und die Cochenille ist seit der Einführung dieser Farbstoffe aus der Färberei nahezu verschwunden und wird nur noch in Spezialfällen angewendet.

Wenig später (R. NIETZKI 1878) wurde die Beobachtung gemacht, daß man ebenfalls scharlachrote Farbstoffe auch durch Kombination von diazotiertem Echtgelb mit β -Naphthol und seinen Sulfosäuren erhält; auf die Darstellung des Biebricher Scharlachs

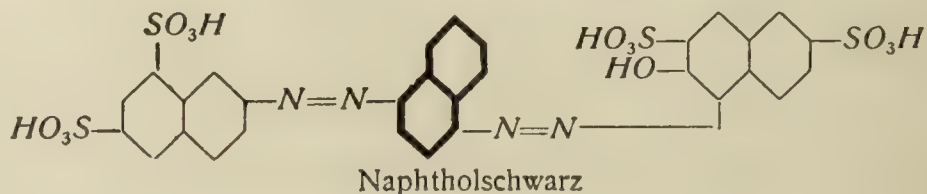


folgte sehr bald die analoger roter Disazofarbstoffe, von denen sich Croceinscharlach 3 B (Bayer) = Aminoazobenzolmonosulfosäure-azo-2,8-naphtholsulfosäure (anfänglich, mit Tonerdesalzen als Beize, auch in der Baumwollfärberei benutzt) eine dauernde Verwendung in der Wollfärberei bewahrt hat. Von mehr braunroter Nuance und wegen seiner Echtheit als Sandelersatz benutzt, ist Tuchrot B (Griesheim) = Aminoazotoluol-azo-R-Säure.

Die Nuance dieser roten Disazofarbstoffe, die sich auch als Disazoderivate eines mittelständigen p-Phenylendiamins auffassen lassen, wird durch die erste Komponente nur unwesentlich beeinflusst. So ist Brillantcrocein 9 B (Cassella) β -Naphthylamin-6,8-disulfosäure-azo-m-toluidin-azo-R-Säure:

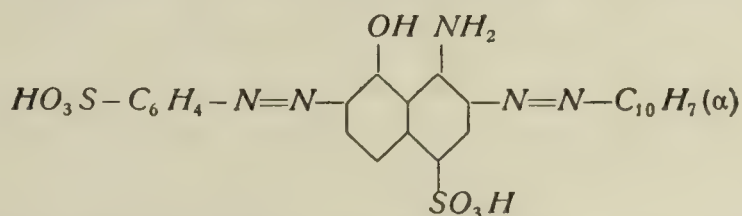


noch rot; ersetzt man aber den mittelständigen Benzolrest durch einen Naphthalinrest



z. B. in der Kombination Naphthylaminsulfosäure-azo-naphthylamin-azo-naphtholsulfosäure, geht man also zu Disazoderivaten des 1,4-Naphthylendiamins über, so resultieren sehr intensiv dunkelviolett färbende Disazofarbstoffe, mit welchen man auf Wolle bei genügender Stärke im sauren Bade schwarze Töne erhält.

Eine Reihe dieser Farbstoffe hat sich dauernd behauptet, namentlich im Woll-druck, wenn auch ein vollständiger Ersatz des bis dahin allein dominierenden Blauholzschwarz nicht erreicht werden konnte. Zu nennen sind hier namentlich Naphtholschwarz (*Cassella*) (s. o.); Naphthylaminschwarz D (*Cassella*), etwas walk-echter als Naphtholschwarz, enthält als endständige Komponente α -Naphthylamin, das schön blaustichige Naphthylblauschwarz N (*Cassella*), α -Aminonaphthol-äthyläther; Anthrazitschwarz (*Cassella*) = α -Naphthylamin-3,6-disulfosäure-azo- α -naphthylamin-azo-diphenyl-m-phenylendiamin. Jetschwarz (*Bayer*) = Anilin-disulfosäure-azo- α -naphthylamin-azo-phenyl- α -naphthylamin, u. a. In dem sehr waschechte Färbungen liefernden Nerolschwarz (*Agfa*) ist p-Amino-diphenylaminsulfosäure als erste Komponente enthalten. An diese und ähnliche sekun-däre Disazofarbstoffe schloß sich später das schön blauschwarze, sehr ausgiebige Naphtholblauschwarz (*Cassella*), das für sich oder in Mischung mit anderen Wollschwarzmarken eine sehr weitgehende Verwendung findet. Ähnlich zusammengesetzt ist Domingoblauschwarz (*Leonhardt*), Anilin \rightarrow K-Säure - p-Nitranilin und das weniger lichtechte Palatinschwarz (*BASF*) von der Formel



Die Lücke zwischen den rein roten bis bordeauxroten und den schwarzen Azofarbstoffen konnte auf diesem Gebiete erst nach dem weiteren Ausbau der Naphthalinchemie ausgefüllt werden, und nach längerer Stagnation brachte erst die Darstellung der Dioxy- und Aminooxynaphthalinderivate weitere Fortschritte. Namentlich die 1,8-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfosäure (Chromotropsäure), ferner die entsprechenden 1,8-Aminonaphtholmono- und -disulfosäuren (H-Säure) haben hier besonders günstige Resultate ergeben. Die erstgenannte Säure liefert mit Sulfanilsäure resp. Toluidinsulfosäure das blaustichigrote Azofuchsin G und B (*Bayer*), das als guter Egalisierungsfarbstoff zur Herstellung von Modefarben viel benutzt wird. Echtsäurefuchsin (*Bayer*) ist die analoge Kombination Anilin-azo-H-Säure. Azoderivate der Chromotropsäure liegen in großer Zahl vor in den Chromo-tropen (*M. L. B.*), deren klare, gut lichtechte Nuancen bei gutem Egalisierungs-vermögen gleichfalls viel gefärbt werden; hierher gehören, im Ton von Blaurot bis rein Blau steigend, die Marken

Chromotrop	2 R	= Anilin-azo-chromotropsäure,
"	2 B	= p-Nitranilin-azo-chromotropsäure,
"	6 B	= p-Acetphenylendiamin-azo-chromotropsäure,
"	8 B	= Naphthionsäure-azo-chromotropsäure,
"	10 B	= Naphthylamin-azo-chromotropsäure,
Viktoriaviolett	4 BS	= p-Phenylendiamin-azo-chromotropsäure,
Azosäureblau	3 B	} Dialkyl(Chlor)-p-phenylendiamin-azo-chromotrop-säure u. a.
Äthylsäureblau	(<i>BASF</i>)	

Auch als diazotierte Anfangskomponente ist H-Säure auf diesem Gebiet in Verwendung in Lanacylviolett und Lanacylblau (*Cassella*) in Kombination mit Äthyl- α -naphthylamin resp. 1,5-Aminonaphthol, im Sulfonsäureblau (*Bayer*), Tolylblau (*M. L. B.*) mit Phenyl(Tolyl)-1,8-naphthylaminsulfosäure. Grüne Säureazofarbstoffe fehlen bisher.

b) Nachchromierbare resp. auf Beizen ziehende Azofarbstoffe.

Die Waschechtheit der sauren Azofarbstoffe ist im allgemeinen von ihrer geringeren oder größeren Löslichkeit in Wasser abhängig, sie steigt mit zunehmender Schwerlöslichkeit auf Kosten des Egalisierungsvermögens, wie z. B. bei Echtrot A. Für eine große Zahl färberischer Verwendungen reichen obige Farbstoffe in dieser Hinsicht aus. Werden höhere Ansprüche an Wasch- oder Walkechtheit gestellt, so steht neuerdings in den sauren Beizen- bzw. nachchromierbaren Azofarbstoffen eine Gruppe zur Verfügung, welche außerordentlich echte Färbungen liefert. Ihre Anwendung erfolgt entweder durch Ausfärben auf vorgebeizter (chromierter) Wolle oder bei schwarzen Azofarbstoffen bequemer durch Ausfärben in saurem Bade und Nachchromieren in demselben Bade mit Chromat oder seltener Fluorchrom. Nach ihrer chemischen Zusammensetzung kann man zwei verschiedene Klassen unterscheiden:

1. Azofarbstoffe, die eine beizenziehende Komponente enthalten.

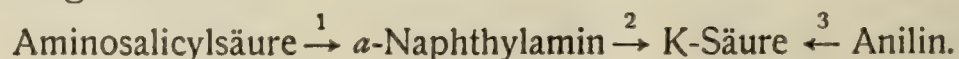
Als solche sind technisch verwendbar o-Oxycarbonsäuren, in erster Linie Salicylsäure und o-Kresotinsäure als endständige Komponente, doch kann man mit demselben Effekt auch von Aminosalicylsäure ausgehen und diese als erste Komponente benutzen. Die Eigenschaft, unlösliche (schwer ionisierbare) Metallacke zu bilden, besitzen ferner die Azoderivate von Dioxyverbindungen, von denen jedoch wegen ihres hohen Preises nur Pyrogallol in einigen Fällen Verwendung gefunden hat. Ähnlich verhalten sich die Azoderivate des 1,8-Dioxy-naphthalins und seiner Sulfosäuren.

Von praktischer Verwendung sind hier namentlich eine Anzahl gelber Beizenfarbstoffe:

Alizarin gelb GGW (*M. L. B.*) = m-Nitranilin-azo-salicylsäure, ein namentlich für den Kattundruck wichtiger Farbstoff, der hier den Kreuzbeerenextrakt größtenteils verdrängt hat. Beizengelb (*BASF*), Walkgelb (*Wülfing*), Chromgelb D (*Bayer*), werden hauptsächlich in der Wollfärberei gebraucht und durch Kombination von 2, 6- resp. 2, 8-Naphthylaminsulfosäure mit Salicylsäure gewonnen. Anthracengelb (*Cassella*) ist der Disazofarbstoff aus Thioanilin und 2 Mol. Salicylsäure, Diamantgelb G (*Bayer*) = m-Aminobenzoessäure-azo-salicylsäure. Flavazol (*Agfa*) = p-Toluidin-azo-salicylsäure. Chromechtgelb GG (*Agfa*) und Alizarin gelb 5 G (*M. L. B.*) sind grünstichige Beizengelbs aus o-Anisidin, bzw. p-Phenetidin und Salicylsäure.

Brauchbare rote und blaue Beizenfarbstoffe dieser Kategorien konnten bisher nicht aufgefunden werden. Viel gebraucht werden dagegen verschiedene Marken von Diamantschwarz (*Bayer*), in welchen Disazofarbstoffe aus Aminosalicylsäure + α -Naphthylamin + Naphthol- bzw. Dioxynaphthalinsulfosäuren vorliegen.

Eine etwas andere Verwendung findet die p-Aminosalicylsäure in dem grünstichig schwarzen Chrompatentgrün (*Kalle*), das nach dem Schema des Naphtholblauschwarz aufgebaut ist:



Blauschwarze bis schwarze Nuancen von befriedigender Echtheit werden ferner erhalten, wenn man die roten bis violetten Chromotropfärbungen mit Chromat und Schwefelsäure nachbehandelt, wobei es dahingestellt bleiben muß, ob der Farbumschlag lediglich durch die Bildung eines Chromlacks oder durch eine weitergehende Oxydation des Farbstoffes hervorgerufen wird. Letzteres ist umso wahrscheinlicher, als auch die roten Kombinationen Naphthionsäure-azo-1,4- und 1,5-naphtholsulfosäure beim Nachchromieren auf der Faser in ein brauchbares Blauschwarz umschlagen (Chromotrop F und F 4 B, *M. L. B.*). Im allgemeinen hat sich die Verwendung der Chromotrope zum Schwarzfärben von Wolle als zu kostspielig erwiesen.

2. Azofarbstoffe, die sich von o-Aminophenolen (o-Aminonaphtholen) ableiten.

Sie besitzen die auffallende, zuerst von E. ERDMANN beobachtete Eigenschaft, ähnlich den Chinonoximen (Nitrosonaphtholen) mit gewissen Metalloxyden schwer zersetzliche Lacke zu bilden, und ihre an sich wegen Alkaliempfindlichkeit unbrauchbaren Ausfärbungen lassen sich deshalb durch Nachchromieren auf der Faser unter Nuanceveränderung in echte überführen. Gelbe und rein rote Nuancen fehlen in dieser Gruppe (ein stumpfes Rot liefert Eriochromrot B (*Bayer*) aus 1,2-Aminonaphthol-4-sulfosäure und Phenylmethylpyrazolon), welche hauptsächlich durch ihre braunen, noch mehr durch die schwarzen Töne Bedeutung erlangt hat.

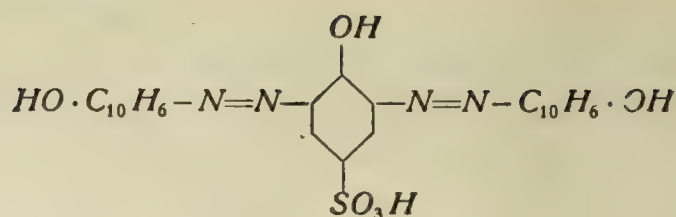
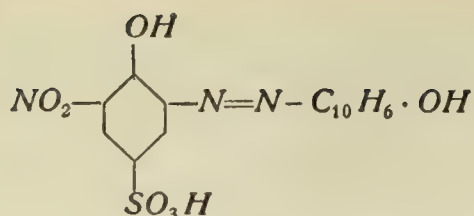
Von o-Aminophenolen der Benzolreihe finden hier namentlich die Nitro- und Chlorderivate resp. deren Sulfosäuren Verwendung, welche intensivere Färbungen liefern als die unsubstituierten. In der Naphthalinreihe ist die wichtigste Komponente die 2,1-Aminonaphthol-4-sulfosäure (und ihre Nitro- und Bromderivate), welche sehr bequem durch Einwirkung von Bisulfit auf Nitroso- β -naphthol gewonnen werden kann. Das meist geringe Kupplungsvermögen der o-Diazophenole erfordert bei der Kombination ein Arbeiten in möglichst konzentrierter Lösung, bei Diazonaphtholen sogar bei etwas höheren Temperaturen.

Von braunen bis bordeauxbraunen Chromierfarbstoffen dieser Kategorie seien hier genannt: Metachrombraun B (*Agfa*), aus Pikraminsäure und m-Phenylendiamin, Säurealizarinbraun B und Säurealizaringranat R (*M. L. B.*) aus o-Aminophenolsulfosäure und m-Phenylendiamin resp. Resorcin. Diese und analoge Farbstoffe, sog. Metachromfarben (*Agfa*) oder Autochromfarben (*M. L. B.*), können auch bei Verwendung von Ammoniumbichromat (Metachrombeize) in einem Bade gleichzeitig gefärbt und chromiert werden.

Wesentlich wichtiger sind die schwarzen Chromierfarbstoffe, welche auch hinsichtlich des Preises zum Teil schon erfolgreich mit dem Blauholzschwarz zu konkurrieren vermochten. Die am einfachsten und aus möglichst billigen Komponenten zusammengesetzten o-Oxyazofarbstoffe haben sich hier am meisten bewährt und dürften in dieser Gruppe kaum durch vorteilhaftere ersetzt werden können. Es sind in erster Linie:

Diamantschwarz PV (*Bayer*) = o-Aminophenol-p-sulfosäure-azo-1,5-dioxynaphthalin, ausgezeichnet durch gutes Egalisierungsvermögen und Pottingechtheit seiner blauschwarzen, nachchromierten Färbung.

Säurealizarinschwarz (*M. L. B.*). Die Marke R ist o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure-azo- β -naphthol; SE und das leichter lösliche SN Disazofarbstoffe aus o,o-Diaminophenol-p-sulfosäure mit 2 Mol. β -Naphthol, bzw. 1 Mol. β -Naphthol und 1 Mol. β -Naphtholsulfosäure.



Die leichte Zugänglichkeit der Komponenten, von denen die ersten durch Dinitrieren von Phenol-p-sulfosäure und partielle resp. vollständige Reduktion gewonnen werden, ihr niedriger Preis und die Echtheit der nachchromierten Färbung haben diesen Farbstoffen eine sehr große Verbreitung verschafft.

Von o-Aminonaphtholen wurde zuerst die 2,3-Aminonaphthol-6-sulfosäure als Ausgangskomponente gewählt, die in verschiedenen Anthracenchromschwarz-Marken (*Cassella*) in Kombination mit Naphthol-, 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren vorliegt.

Die weitaus billigeren 2,1- und 1,2-Aminonaphtholsulfosäuren boten anfänglich sowohl bei der Diazotierung (die am besten bei Gegenwart von Zinksalzen gelingt), wie bei der Kupplung Schwierigkeiten, die jedoch befriedigend überwunden werden konnten. Von wichtigen Farbstoffen dieser Provenienz sind namentlich zu nennen:

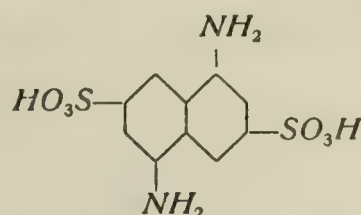
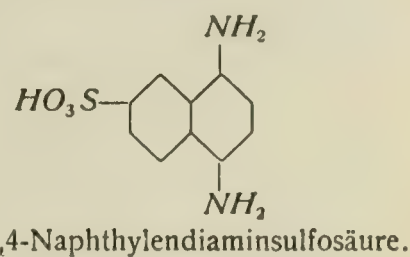
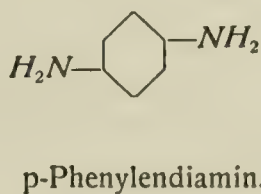
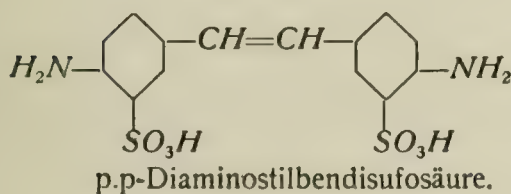
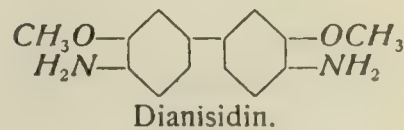
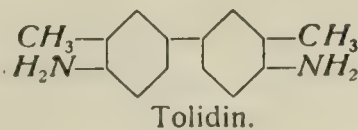
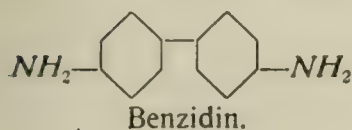
Eriochromblauschwarz B (*Geigy*) = 1,2-Aminonaphthol-4-sulfosäure-azo- α -naphthol,
 Eriochromschwarz T (*Geigy*) = Nitro-1,2-aminonaphthol-4-sulfosäure-azo- α -naphthol,
 { Eriochromblauschwarz R (*Geigy*) = 1,2-Aminonaphthol-4-sulfosäure-azo- β -naphthol,
 { Salicinschwarz U (*Kalle*),
 { Säurealizarinblauschwarz A (*M. L. B.*),
 Eriochromschwarz A (*Geigy*) = Nitro-1,2-aminonaphthol-4-sulfosäure-azo- β -naphthol.

III. Direkt färbende (substantive) Baumwollazofarbstoffe.

Die sauren Azofarbstoffe der vorstehenden Gruppen sind für die Baumwollfärberei fast durchgängig unbrauchbar, da sie nicht oder ev. nur mit Hilfe von Beizen waschecht fixiert werden. Erst 1884 wurde von P. BÖTTIGER in der Kombination Tetrazobiphenyl + 2 Mol. Naphthionsäure der erste Repräsentant einer neuen Gruppe von Azofarbstoffen entdeckt, die von der ungebeizten Baumwollfaser aus ihrer alkalischen Lösung direkt aufgenommen werden. An ihn schlossen sich sehr bald zahlreiche andere mit der gleichen Eigenschaft an, und gegenwärtig sind über 600 sog. Baumwollazofarbstoffe im Handel, die eine vollständige Umwälzung in den Methoden der Baumwollfärberei hervorgerufen haben. Trotzdem die Echtheit der Färbungen anfangs recht viel zu wünschen übrig ließ, verführte das überaus bequeme Färbeverfahren dazu, sich zunächst hierüber hinwegzusetzen, und sehr bald konnten auch Methoden ausgearbeitet werden, um die Echtheit der Färbungen durch eine Nachbehandlung auf der Faser in befriedigender Weise zu erhöhen. Die Fähigkeit dieser Farbstoffe, von der Faser fixiert zu werden, muß zweifellos auf physikalische Ursachen zurückgeführt werden — sie befinden sich in Lösung in mehr oder weniger kolloidaler Form und werden von der Baumwollfaser als Kolloid adsorbiert — und ein erkennbarer Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften (die übrigens sehr starke quantitative Unterschiede aufweisen) und ihrer chemischen Konstitution läßt sich vorläufig nicht feststellen; jedoch hat man gefunden, daß die Verwendung gewisser Komponenten an erster oder zweiter Stelle fast durchgängig das gewünschte Resultat ergibt, und es lassen sich deshalb diese Farbstoffe auch chemisch nach ihrer Zusammensetzung in einige Gruppen gliedern, die allerdings nicht immer scharf abgegrenzt werden können. Zur Erleichterung der Übersicht sei nachstehendes Einteilungsprinzip eingehalten.

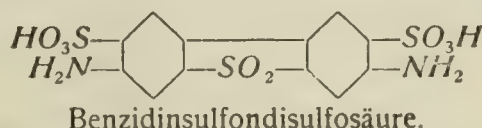
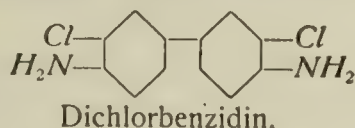
a) Dis- und Polyazofarbstoffe, die aus (tetrazotierten) p-Diaminen hergestellt werden. Der Begriff „p-Diamin“ ist hierbei etwas weitgehender gefaßt, und es werden darunter nicht nur die 1,4-Diaminobenzol- und -naphthalinderivate verstanden, sondern auch die Amine wie Benzidin und seine Derivate, Diaminostilbendisulfosäure und ähnliche.

Die wichtigsten sind:

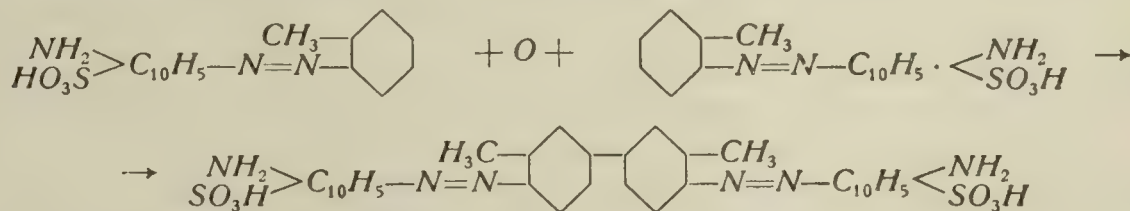


Während des Bestehens der Patente konnten die Verkaufspreise der hiervon abgeleiteten Farbstoffe hoch gehalten werden; infolgedessen kamen anfänglich noch verschiedene andere Diamine von ähnlichem Typus praktisch in Frage, die gegenwärtig gar nicht mehr oder nur noch in Spezialfällen verwendet werden; zu nennen sind hier: o-Äthoxybenzidin, p,p-Diaminodiphenylamin, Diaminodiphenylharnstoff und -thioharnstoff, Diaminocarbazol, Diaminoazoxytoluol.

Bei den Substitutionsprodukten des Benzidins hat man die Beobachtung gemacht, daß Cl, COOH, CH₃ etc. in m-Stellung zu NH₂ die baumwollziehenden Eigenschaften der Farbstoffe stark beeinträchtigen, nicht dagegen in o-Stellung. Zur Verwendung kommen von diesen (aber nur in Spezialfällen):



Eine Beobachtung der BASF, wonach sich Benzidindisazofarbstoffe auch durch Oxydation von Anilinazofarbstoffen in H₂SO₄ mit MnO₂ darstellen lassen,

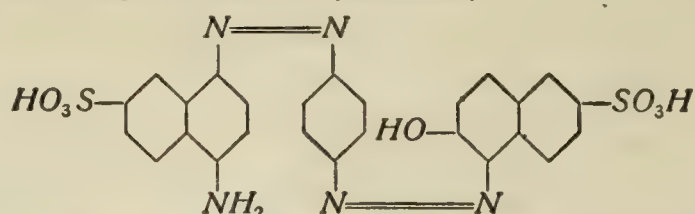


erwies sich wegen nicht einheitlichen Verlaufs der Oxydation als nicht konkurrenzfähig.

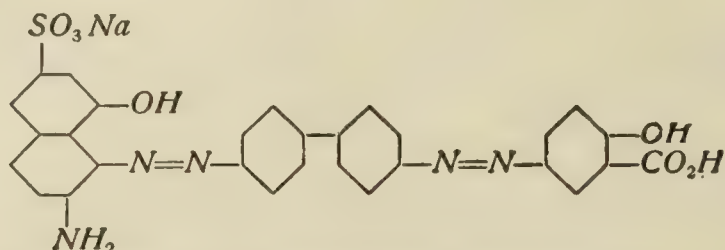
Beim Benzidin und seinen Analogen handelt es sich fast durchgängig um die Darstellung primärer Disazofarbstoffe, resp. davon abgeleiteter Polyazofarbstoffe, die nach den oben skizzierten Methoden aus den betr. Tetrazoniumverbindungen gewonnen werden. Beim p-Phenylendiamin und der 1,4-Naphthylendiaminsulfosäure werden Disazoderivate auf dem Umwege über die Monoacetdiamine gewonnen, doch hat es sich herausgestellt, daß auch p-Aminomonoazofarbstoffe aus denselben den Charakter von Baumwollazofarbstoffen besitzen. Eine scharfe Grenze

läßt sich eben häufig zwischen diesen und sauren Azofarbstoffen hinsichtlich der Konstitution nicht ziehen.

So hat das Diaminogenblau BB (*Cassella*)



die Struktur eines Säureschwarz mit den typischen Färbereigenschaften eines Baumwollazofarbstoffs; andererseits lassen sich typische Benzidindisazofarbstoffe wie Diaminechtrot:



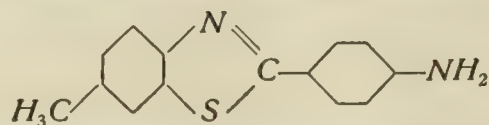
zum Färben von Wolle (wie von Baumwolle) benutzen.

b) Azofarbstoffe, die aus Dehydrothiotoluidin (Primulin) und Homologen resp. ihren Kondensationsprodukten hergestellt werden.

Die gelben Sulfosäuren der Einwirkungsprodukte von Schwefel auf p-Toluidin bei höherer Temperatur besitzen die Eigentümlichkeit, in alkalischem Bade ungebeizte Baumwolle gelb zu färben. Der auf der Faser befindliche Farbstoff kann durch Passieren durch eine angesäuerte Nitritlösung in eine (sehr lichtempfindliche) Diazoverbindung übergeführt werden, die sich auf der Faser mit verschiedenen Komponenten zu intensiv gefärbten wasserunlöslichen Azofarbstoffen kombinieren läßt.

Die gebräuchlichsten Kombinationen sind Primulinrot mit β -Naphthol und Primulinbordeaux mit Äthyl- β -naphthylamin, beide von guter Waschechtheit, aber großer Lichtempfindlichkeit und wenig in Verwendung.

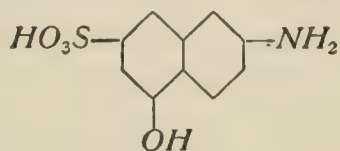
Ebenso wie das Primulin zeigen aber auch seine wasserlöslichen Azoderivate, ferner die der einfacheren Thiazolbasen Dehydrothiotoluidin (und -xylidin)



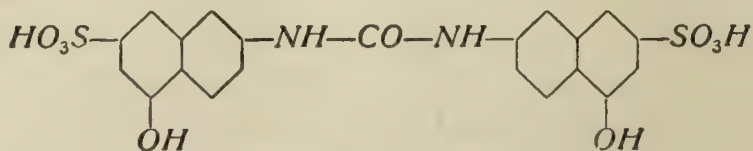
die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle anzufärben. Die technisch dargestellten Derivate dieser Basen sind gelb bis rot und einfach zusammengesetzt.

c) Azofarbstoffe, welche 2, 5-Aminonaphthol-7-sulfosäure und deren N-Substitutionsprodukte als zweite Komponente enthalten.

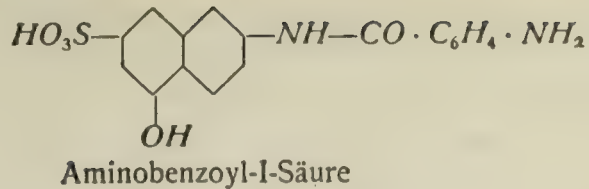
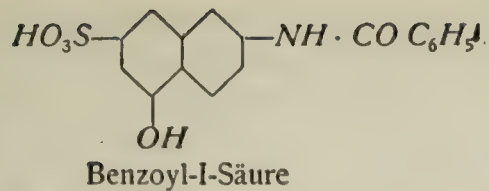
Die Eigenschaft, auf Baumwolle zu ziehen, wird bei den Azoderivaten der Gruppe *a* und *b* auch durch die Natur der zweiten Komponente sehr merkbar beeinflusst. Manche Naphthalinderivate beeinträchtigen den „Baumwollcharakter“, andere verstärken ihn, wie z. B. α -Naphthol-3-sulfoderivate. Zu letzteren gehört namentlich die 2, 5-Aminonaphthol-7-sulfosäure und ihre N-Derivate, und bei diesen ist diese Eigenschaft so ausgeprägt,



I-Säure
(2, 5-Aminonaphthol-7-sulfosäure).



Harnstoffderivat der I-Säure.



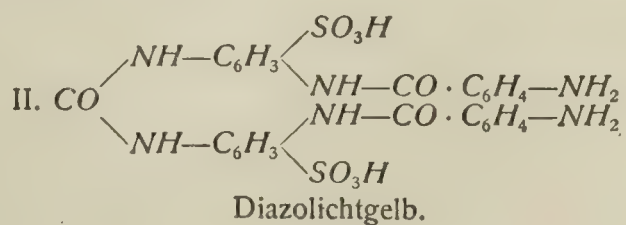
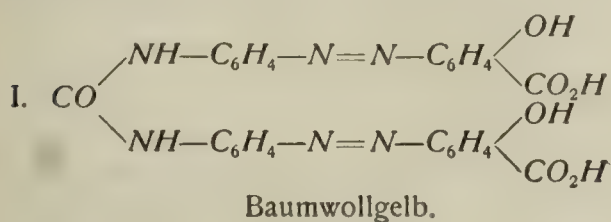
daß die daraus durch alkalische Kupplung mit beliebigen Diazoverbindungen erhältlichen Azofarbstoffe, die als stickstoffsubstituierte α -Naphthol-3-sulfosäure-azofarbstoffe aufzufassen sind, fast durchgängig eine färberisch ausreichende Affinität zur Faser besitzen. Diese Verbindungen werden gegenwärtig sowohl in Mono- wie in Dis- und Polyazofarbstoffen als endständige Komponente vielfach verwendet. Ordnung der technisch wichtigen Baumwollfarbstoffe nach ihrer Nuance.

Bei den Gruppen *a* und *b* werden, wie auch bei den Säureazofarbstoffen gelbe Töne durch Verwendung von Komponenten möglichst kleinen Molekulargewichts erzielt (Phenol, Salicylsäure); noch gelbstichiger sind aliphatische Komponenten, Acetessigderivate, Methylphenylpyrazolon. Rot (in alkalischer Lösung) sind die Kombinationen mit α - und β -Naphthylaminsulfosäuren, chronologisch die ersten in den Handel kommenden Repräsentanten dieser Gruppe. Blau- stichigrot bis violett sind die Disazoderivate der Naphtholsulfosäuren. Wie bei den Wollazofarbstoffen erfuhr die Farbenskala eine wichtige Erweiterung durch die Zuziehung der Dioxy- und Aminooxynaphthalinsulfosäure; mittels derselben gelangte man zu den rein blauen Baumwollazofarbstoffen; sie sind auch diejenigen Komponenten, welche die Darstellung der schwarzen Farbstoffe ermöglichten, für deren Aufbau im wesentlichen dieselben Momente maßgebend sind, die für die schwarzen Wollfarbstoffe in Frage kommen.

Braune Farbstoffe dieser Gruppe enthalten *m*-Diamine (Chrysoidine etc.) als Ton bestimmenden Komplex.

Endlich bietet die Verwendung der *p*-Diamine (Benzidin etc.) noch die Möglichkeit, gemischte Töne herzustellen, indem man z. B. die eine Diazogruppe mit einer blauen Komponente, die zweite mit einer gelben vereinigt. Das Resultat ist dann ein grüner Baumwollfarbstoff; Benzidin $\left\{ \begin{array}{l} \text{Salicylsäure} \\ \text{Naphthionsäure} \end{array} \right.$ mit einer gelben und einer roten Komponente ist orangerot, so daß es kaum eine Nuance gibt, die man nicht durch einen einheitlichen Farbstoff herstellen könnte.

Gelbe Farbstoffe: Zu den grünstichiggelben Produkten gehört hier das Dianilgelb 3 G und 3 G N (*M. L. B.*), Primulin-azo-acetessigester resp. -acetessiganilid. Rein gelbe Farbstoffe von etwas abweichender Struktur sind ferner Baumwollgelb G (*BASF*) aus *p,p*-Diaminodiphenylharnstoff und 2 Mol. Salicylsäure, Benzoechtgelb (I), Benzoechtorange (*Bayer*). Diese ähnlich zusammengesetzten Verbindungen sind durch Einwirkung von Phosgen auf *p*-Aminoazoverbindungen dargestellt und auch deshalb von Interesse, weil sie zu den wenigen auxochromlosen Azofarbstoffen gehören, die vielleicht aus diesem Grunde eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Licht zeigen. Ein anderer, wegen



seiner Chlor- und Lichtechtheit viel gebrauchter auxochromloser Azofarbstoff ist das Chloramingelb (*Bayer*), dessen Azogruppe durch Oxydation zweier *Mol.* Dehydrothiotoluidinsulfosäure entsteht. Daß nicht nur die Azoderivate der p-Diamine, sondern unter Umständen diese selbst, namentlich bei höherem *Mol.-Gew.* von der Faser adsorbiert werden, zeigt das Beispiel des Diazolichtgelb 2 G (*Bayer*): die Verbindung II (aus p, p-Diaminodiphenylharnstoffdisulfosäure + 2 *Mol.* Aminobenzoylchlorid) wird in alkalischer Lösung von der Baumwollfaser farblos fixiert, kann auf derselben diazotiert werden und liefert dann mit Methylphenylpyrazolon (Entwickler Z) ein klares Gelb. Etwas rotstichiger gelb sind Chrysamin G und R, Benzidin (Tolidin) $\left\langle \begin{array}{l} \text{Salicylsäure,} \\ \text{Salicylsäure,} \end{array} \right.$ Marken, die namentlich im Kattundruck viel verwendet werden.

Brillantgelb (*Bayer*) = Diaminostilbendisulfosäure + 2 *Mol.* Phenol; die Alkaliempfindlichkeit dieses namentlich in der Papierfabrikation benutzten Farbstoffes verschwindet mit der Alkylierung der freien Hydroxylgruppen. Durch Einwirkung von Chloräthyl und Alkali entsteht dann das wohl am meisten gebrauchte Baumwollgelb, das Chrysophenin.

Einen analogen Erfolg erzielt man durch Alkylieren der Kombinationen Benzidin $\left\langle \begin{array}{l} \text{Phenol} \\ \text{Salicylsäure} \end{array} \right.$ = Diamingelb N (*Cassella*) und 1,5-Diaminonaphthalin-3,7-disulfosäure + 2 *Mol.* Phenol = Diamingoldgelb (*Cassella*).

Noch rotstichiger sind:

Toluylenorange G (*Griesheim*) = Benzidin $\left\langle \begin{array}{l} \text{Salicylsäure} \\ \text{m-Toluyldiaminsulfosäure} \end{array} \right.$

Toluylenorange R (*M. L. B.*) = Benzidin + 2 *Mol.* m-Toluyldiaminsulfosäure. Durch Ersatz der m-Toluyldiaminsulfosäure durch Nitro-m-phenyldiamin resultiert das sehr lebhaft, billige Pyraminorange (*BASF*). Ähnliche Töne lassen sich auch durch Verwendung einer gelben und einer roten Komponente erreichen, wie z. B. im Benzoorange R (*Bayer*), Benzidin $\left\langle \begin{array}{l} \text{Salicylsäure} \\ \text{Naphthionsäure} \end{array} \right.$

Rote Farbstoffe. Bei der Darstellung der ersten rein roten Farbstoffe dieser Gruppe, Congorot (*Agfa*) aus Benzidin und 2 *Mol.* Naphthionsäure, erfolgt die Bildung des unlöslichen Zwischenprodukts sofort, die Kupplung des zweiten *Mol.* Naphthionsäure sehr langsam und erst nach mehrtägigem Rühren, zweckmäßig unter Anwendung von etwas überschüssigem Naphthionat. Zur Beendigung wird zum Schlusse allmählich auf 50° erwärmt. Analog bis auf die teils längere, teils kürzere Kupplungsdauer verhalten sich auch die isomeren α - und β -Naphthylaminsulfosäuren gegen Benzidin und seine Homologen. Der große Nachteil aller dieser entsprechend der Größe des Moleküls nach Blau nuancierten roten Farbstoffe liegt in ihrer großen Säureempfindlichkeit, die durch die im Vergleich zu ihren roten Natriumsalzen meist ganz abweichende Nuance der freien Farbstoffsäuren bedingt ist. Letztere ist beim Congorot, das schon durch die Kohlensäure der Luft gebräunt wird, rein blau (Congopapier als Reagens auf freie Mineralsäuren). Etwas weniger empfindlich ist Benzopurpurin 4 B aus Tolidin und 2 *Mol.* Naphthionsäure, gegenwärtig der am meisten gebrauchte rote Baumwollfarbstoff, noch weniger (wenn auch nicht von so reiner Nuance) die entsprechenden Farbstoffe aus Benzidin (Tolidin) + 2 *Mol.* β -Naphthylaminsulfosäure (Benzopurpurin B, Deltapurpurin 5 B etc.), von denen verschiedene Isomere im Handel sind. Die Verwendung von Dianisidin an

Stelle von Benzidin führt zu blaustichigeren Marken (Benzopurpurin 8 B), desgl. die von Dichlorbenzidin (Acetopurpurin 8 B) (*Agfa*).

Auch durch Einführung von Alkylen in die NH_2 -Gruppe der Naphthylaminsulfosäuren werden mehr rotviolette Nuancen erhalten (Rosazurine, Heliotrop) (*Bayer*).

Die roten Farbstoffe aus Diaminostilbendisulfosäure (Hessisch Rot, Hessisch Purpur u. a.), aus Diaminodiphenylharnstoff (Salmrot etc.) spielen jetzt kaum noch eine Rolle.

Trotz ihrer sehr mangelhaften Lichtechtheit und großen Säureempfindlichkeit finden die Farbstoffe der Congo- resp. Benzopurpuringruppe hauptsächlich ihrer reinen Nuance wegen auch jetzt noch immer eine sehr ausgedehnte Verwendung. Bei den gesteigerten Ansprüchen der modernen Färberei an Echtheit machten sich die Mängel jedoch immer fühlbarer, und man hat mit Erfolg auf verschiedenen Wegen versucht, Abhilfe zu schaffen.

Durch nachträgliche Behandlung von Congo- etc. Färbungen mit Solidogen (*M. L. B.*) kann man die Säureempfindlichkeit ohne wesentliche Nuancenverschiebung fast ganz beseitigen, doch hat sich das Verfahren aus pekuniären Gründen nur wenig eingeführt. Solidogen (die salzsauren Salze eines Gemisches von Aminobenzylbasen $C_7H_7-NH \cdot CH_2-C_7H_6 \cdot NH_2$, aus Toluidinen und Formaldehyd) scheint benzylierend auf die Aminogruppen der Naphthylaminsulfosäuren zu wirken.

Die Aufgabe, säureechtes Rot herzustellen, wäre gelöst, wenn es gelänge, rein rote Naphthol-o-azofarbstoffe darzustellen, welche eine genügende Affinität für Baumwolle besitzen. Die Benzidindisazoderivate dieser Säuren zeigen aber bereits eine violettstichige Nuance.

Säureechtes Rot erhält man in einigen Fällen mit unsymmetrischen Benzidindisazofarbstoffen, welche gleichzeitig eine gelbe und eine blaurote (Naphthol) Komponente enthalten. So bei Diaminscharlach (*Cassella*) aus Benzidin + 1 Mol. β -Naphthol-6, 8-disulfosäure und 1 Mol. Phenol mit nachträglichem Äthyliren des Phenolhydroxyls. Blaustichig rot ist auch die Kombination

Benzidin $\begin{cases} \text{Salicylsäure} \\ 2,8\text{-Aminonaphtholsulfosäure} \end{cases} = \text{Diaminechtröt C, die sich aber mehr zum Färben von}$

Wolle eignet. Im allgemeinen resultieren bei derartiger intramolekularer Mischung gebrochene Töne

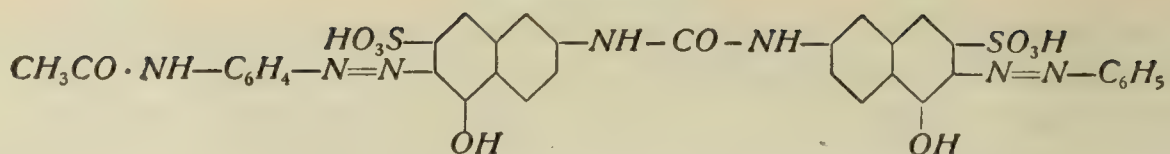
wie z. B. bei Tuchbraun R und G = Benzidin $\begin{cases} \text{Salicylsäure} \\ 1,4\text{-Naphtholsulfosäure resp. } 2,7\text{-Dioxynaphthalin} \end{cases}$

(ebenfalls vorzugsweise in der Wollfärberei verwendet). Dagegen sind brauchbare Baumwollrots durch Kombination von Dehydrothiotoluidin und Primulin mit α -Naphtholsulfosäuren erhältlich, die jedoch nicht die gewünschte Nuance des Türkischrot besitzen, sondern gelblich- bis blaustichig rosa färben.

Zu nennen sind hier die Kombinationen Dehydrothiotoluidin resp. Xylidin-azo- α -naphthol-disulfosäure (3, 8-, 4, 8-) Erika 2 GN, 2 B, B, G (*Agfa*) und Geranin, Brillantgeranin (*Bayer*), Dehydrothiotoluidin-azo-1, 8-chlornaphthol-3, 6-disulfosäure, Diaminrosa (*Cassella*) u. a., deren rosa Färbungen säurebeständig sind.

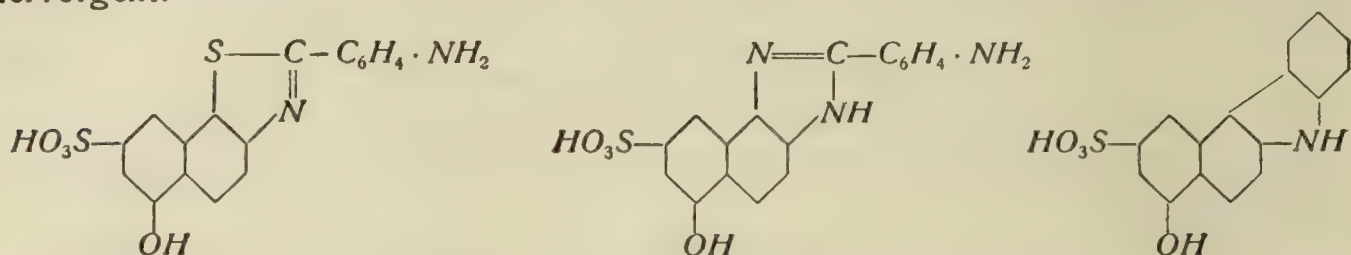
Hierher gehören auch einige rote Disazofarbstoffe aus Diaminoazoxybenzolen (-toluolen) $NH_2-C_6H_4-N=NO-C_6H_4-NH_2$ und Naphtholsulfosäuren: St. Denisrot, Tronarot (*Bayer*), welche aus sehr stark alkalischer Flotte bläulichrote säureechte Nuancen geben.

Schließlich wurde in der sog. I-Säure eine Naphtholsulfosäure gefunden, deren Azoderivate eine sehr umfangreiche Farbenskala, inkl. Scharlach und Ponceaurot, und gleichzeitig genügende Baumwollaffinität besitzen. Allerdings muß zunächst die freie säureempfindliche Aminogruppe durch Acylieren farbenchemisch ausgeschaltet werden, was in sehr verschiedener Weise geschehen kann und gleichzeitig den Effekt hat, durch Vergrößerung der Moleküle den Baumwollcharakter der betreffenden Azoderivate zu verstärken. Einer Anzahl von verschiedenen nuancierten roten Baumwollfarbstoffen, Benzoechtröt, Benzoechtrösa, Benzoscharlach (*Bayer*) (verschiedene Marken), liegt das Harnstoffderivat (s. S. 104) zugrunde, welches durch Einwirkung von Phosgen auf I-Säure leicht erhältlich ist (Thiophosgen liefert das entsprechende Thioharnstoffderivat). Diese Verbindungen lassen sich mit 2 Mol. sowohl ein und derselben wie verschiedener Diazoverbindungen kombinieren. So resultiert beispielsweise das Benzoechtscharlach 4 BS (*Bayer*) durch Kombination mit je 1 Mol. Anilin und Acet-p-phenylendiamin:



In den sog. Rosanthrenen liegen Monoazoderivate der Aminobenzoyl-I-Säure vor, welche aus derselben durch Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid und nachherige Reduktion erhalten werden können (vgl. S. 105). Die externe Aminogruppe dieser Säure übt auf die säureechten Nuancen der Azoderivate keinen Einfluß aus, gestattet aber eine nachträgliche Diazotierung des betreffenden Farbstoffs auf der Faser und eine Kombination mit β -Naphthol zu einem neuen schwerlöslichen roten Azofarbstoff. Die Ausfärbungen der Rosanthrene werden durch diese Operation wesentlich waschechter, ohne daß eine erhebliche Nuancenverschiebung eintritt.

Dasselbe Prinzip konnte auch noch auf kompliziertere Derivate der I-Säure angewendet werden, deren Zusammensetzung aus den nachstehenden Formeln hervorgeht:



Hierher gehören die Farbstoffe: Diazobrillantscharlach (*Bayer*), Diaminazoscharlach (*Cassella*), Naphthaminechtscharlach K, Diazanilscharlach (*M. L. B.*) u. a. Einer sehr weitgehenden Verwendung derselben an Stelle von Congo- und Benzopurpurin steht nur der verhältnismäßig hohe Preis im Wege.

Durch Verwendung der Benzoyl- und Acetyl-I-Säure als endständiger Komponente in Disazofarbstoffen konnten ebenfalls rote Nuancen erzielt werden, welche durch Vergrößerung des Moleküls in bekannter Weise nach violett bis blau gesteigert werden. Hierher gehören Benzolichtrot (*Bayer*) aus Aminoazobenzolsulfosäure und Benzoyl-I-Säuren, ferner Benzolichtrubine, Benzolichtbordeaux (*Bayer*) mit endständiger Acetyl-I-Säure. Von rein blauen Nuancen sind hier zu erwähnen namentlich das Brillantechtblau B, in welchem die Kombination: H-Säure-azo-kresidin-azo-phenyl-I-Säure vorliegt, ein durch seine Lichtechtheit ausgezeichnete Baumwollazofarbstoff.

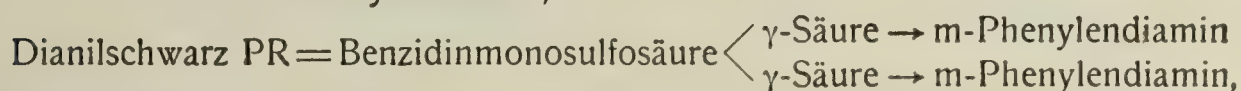
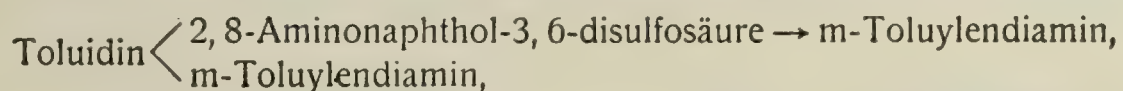
Ehe jedoch die I-Säure und ihre Derivate technisch zur Verfügung standen, konnten ähnliche reinblaue Nuancen bereits durch Verwendung der schon wiederholt erwähnten Dioxy und Aminoxy-naphthalinsulfosäuren erhalten werden. Namentlich die 1, 8-Derivate erwiesen sich in dieser Hinsicht als außerordentlich brauchbar und den Naphtholsulfosäuren weit überlegen. Man erhält allerdings einen (violett-) blauen Disazofarbstoff, Benzazurin (*Bayer*), wenn man Dianisidin mit 2 Mol. 1, 4-Naphtholsulfosäure kuppelt, und die Ausfärbungen dieses ersten blauen Baumwollfarbstoffs schlagen bei einer Behandlung mit Kupfersalzen nach Reinblau um und erhalten gleichzeitig eine erhebliche Lichtechtheit, welche indessen beim Waschen zur Entfernung des Kupfers unter Nuancenverschiebung nach Violett wieder verschwindet.

Frei von diesem Nachteil sind dagegen die Kombinationen von Benzidin mit 2 Mol. H-Säure (Diaminblau BB) (*Cassella*), von Diaminreinblau (*Cassella*) aus Dianisidin und 2 Mol. H-Säure, von Diaminreinblau FF aus Dianisidin und

1, 8-Aminonaphthol-2, 4-disulfosäure (der reinsten und grünstichigsten Marke dieser Gruppe) sowie einer ganzen Anzahl analoger gemischter Disazofarbstoffe aus Benzidinbasen, welche 1, 8-Aminonaphtholsulfosäuren als integrierenden Bestandteil enthalten. Auch die entsprechenden 1, 8-Dioxynaphthalinsulfosäuren lassen sich für die Herstellung blauer Disazofarbstoffe verwenden, so daß in dieser Gruppe bereits eine große Anzahl von Farbstoffen im Handel ist.

Die Einführung der Aminonaphtholsulfosäuren in den Komplex eines Benzidin-disazofarbstoffes gestattete aber gleichzeitig auch die Lösung des wichtigen Problems, schwarze Baumwollazofarbstoffe herzustellen. Hier hat sich außer den genannten 1, 8-Naphthalinderivaten speziell die 2, 8-Aminonaphthol-6-sulfosäure (γ -Säure) als brauchbar erwiesen.

Die ersten und auch jetzt noch viel gebrauchten Azofarbstoffe dieser Kategorie waren Diaminschwarz RO und BH, die Kombinationen von Benzidin mit 2 Mol. γ -Säure resp. 1 Mol. γ -Säure und 1 Mol. H-Säure. An diese schlossen sich sehr bald eine große Anzahl ähnlich konstituierter Benzidindis- und -trisazofarbstoffe an, wobei sich als vorteilhaft erwies, den blaustichigen Ton der Aminonaphthol-sulfosäure durch eine braune Komponente intramolekular zu neutralisieren. Hierher gehören z. B. das von KIRCHHOFF aufgefundene, vielgebrauchte Kolumbiaschwarz R



Diamintiefschwarz u. a. Diese Farbstoffe enthalten durchgängig mindestens eine freie diazotierbare Aminogruppe und bieten den Vorteil, auf der Faser durch eine Passage durch angesäuerte Nitritlösung diazotiert und mit sog. Entwicklern zu neuen intensiver gefärbten und waschechteren Farbstoffen kombiniert zu werden.

Von „Entwicklern“ kommt in erster Linie β -Naphthol zur Anwendung, ferner m-Phenyl- und Toluyldiamin, namentlich für braune Töne, seltener Naphthylaminäther, Aminodiphenylamin für blaue bis blauschwarze Entwicklungsfarbstoffe.

Eine weitere Methode, diese Farbstoffe durch eine Nachbehandlung auf der Faser waschechter zu fixieren, besteht in der Behandlung mit einer verdünnten, mit Acetat versetzten Lösung von Nitrodiazobenzolchlorid, welches bei einer ganzen Reihe dieser Verbindungen ebenfalls kompliziertere schwerer lösliche Azoderivate bildet. Hierzu gehören die sog. Diaminnitrazolfarben (*Cassella*), Parafarben (*Bayer*), Paraphorfarben (*M. L. B.*), wobei die Methode nicht nur auf schwarze, sondern auch auf anders nuancierte Benzidinfarbstoffe angewandt werden kann.

Endlich gestatten verschiedene der komplizierteren schwarzen Aminopolyazofarbstoffe (Plutoformfarben [*Bayer*]) auch eine Nachbehandlung mit Formaldehyd, welcher gleichfalls unter Bildung von Kondensationsprodukten die Waschechtheit der Färbungen auf der Faser erhöht.

Außer den Benzidinbasen lassen sich schwarze und blaue Baumwollazofarbstoffe auch noch aus einigen 1, 4-Diaminen der Benzol- und Naphthalinreihe ableiten, bei welchen jedoch nur eine Aminogruppe für den Aufbau des Azofarbstoffs benutzt wird. Diazotiert man Acetyl- 1, 4-diaminonaphthalin-7-sulfosäure, kombiniert mit α -Naphthylamin, diazotiert nochmals und vereinigt mit einer zweiten Komponente, so entstehen je nach der Zusammensetzung der letzteren blaue bis schwarze sekundäre Disazofarbstoffe, welche nach dem Verseifen mit Alkalien noch eine freie Aminogruppe enthalten, von Baumwolle in genügendem Maße fixiert

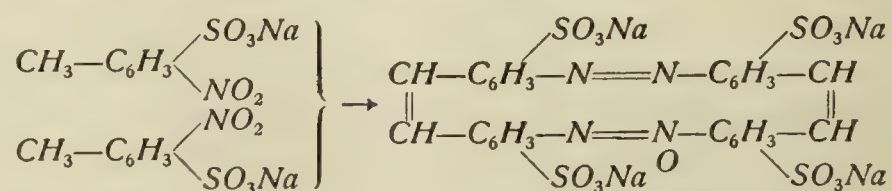
werden und sich auf der Faser nochmals diazotieren und entwickeln lassen. Hierher gehören verschiedene wichtige sog. Diaminogene (Diaminogenblau BB, vgl. S. 104), Diaminogenschwarz mit endständiger γ -Säure, Nyanzaschwarz (*Agfa*), der entsprechende Farbstoff aus p-Acetphenylendiamin u. a.

Es hat sich übrigens herausgestellt, daß die freie Aminogruppe der Diaminogene für die baumwollziehenden Eigenschaften der Farbstoffe nicht unbedingt erforderlich ist. Auch die Kombination z. B. C-Säure-azo- α -naphthylamin-azo- α -naphthylaminsulfosäure-azo-kresidin kann als Baumwollfarbstoff verwendet werden (Diaminogenblau AN), desgleichen wird der sekundäre Tetrakisazofarbstoff α -Naphthylaminsulfosäure-azo- α -naphthylaminsulfosäure-azo- α -naphthylaminsulfosäure-azophenyl-I-Säure (Diaminogenblau) von der Faser direkt aufgenommen.

Grüne Polyazofarbstoffe der Benzidinreihe wurden bisher namentlich durch unsymmetrischen Aufbau aus einer blauen und einer gelben Komponente hergestellt, wofür das Diamingrün B das erste Beispiel bildet. Ersetzt man in demselben das mit der H-Säure sauer gekuppelte Paranitranilin durch Sulfanilsäure, Dichloranilin etc., so entstehen analoge Farbstoffe von ähnlicher Nuance wie Kolumbiagrün, Dianilgrün, Chloramingrün etc. Auch durch Verwendung einer gelben Schlußkomponente in Farbstoffen vom Diaminogentypus sind grüne Baumwollfarbstoffe erhalten worden, z. B. Diazolichtgrün (*Bayer*) von der Zusammensetzung:

1,4-Naphthylendiamin-7-sulfosäure-azo-naphthylamin-7-sulfosäure-azo- γ -säure-azo-methylketol.

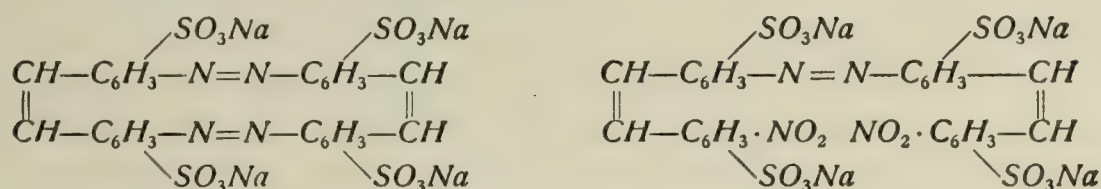
An die aus Diazoverbindungen hergestellten Baumwollazofarbstoffe schließt ihrem färberischen Verhalten zufolge eine kleine Gruppe nicht unwichtiger Farbstoffe an, die auf einem ganz abweichenden Wege, nämlich durch Einwirkung von konz. Natronlauge auf p-Nitro-o-toluolsulfosäure gewonnen werden. Da sie durch energische Reduktion in p,p-Diaminostilbendisulfosäure übergeführt werden, muß ein Stilbenkomplex in ihnen angenommen werden, dessen Entstehung in der Weise zu erklären ist, daß Sauerstoffatome der Nitrogruppen Wasserstoffatome der Methylgruppen fortoxydieren, wobei eine Verbindung der restierenden $-CH=$ zu einem Stilbenderivat eintritt. Die entstehenden, anscheinend hochmolekularen und intensiv gelb gefärbten Verbindungen enthalten vermutlich die Reste der (ihrerseits reduzierten) Nitrogruppen in Form von Azo- und Azoxykomplexen, und das Hauptprodukt der (sehr energischen) Einwirkung von mehr oder weniger konz. Natronlauge auf Nitrotoluolsulfosäure besitzt etwa die Eigenschaften und die Zusammensetzung einer Azoxyazostilbendisulfosäure:



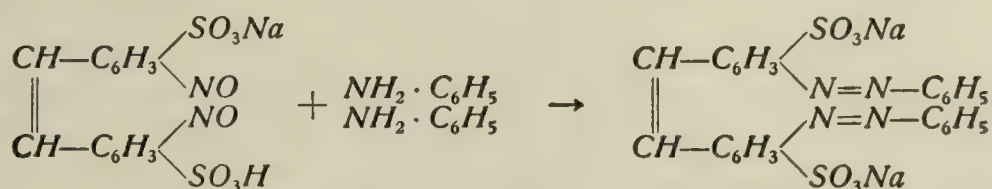
(Daneben bilden sich verschiedene andere, z. T. nicht färbende Substanzen, wie Dinitrodibenzylsulfosäure u. a.) Die Verbindung (resp. ein Gemisch sehr ähnlicher), welche ausgesprochenen Farbstoffcharakter und die Eigenschaft besitzt, aus alkalischem Bade auf Baumwolle ein sehr gut waschechtes, gegen Licht und Chlor widerstandsfähiges Gelb zu färben, kommt unter der Bezeichnung Sonnengelb (*Geigy*), Curcumin S (*Agfa*), Naphthamingelb G (*Kalle*), Diaminechtgelb A (*Cassella*), Stilbengelb G (*BASF*) etc. in den Handel und wird namentlich zur Herstellung von Mischtönen viel verwendet.

Die Echtheit des Farbstoffs, die vielleicht mit der Abwesenheit von auxochromen Gruppen zusammenhängt, bleibt auch in verschiedenen Umwandlungsprodukten desselben erhalten.

So gewinnt man rötter resp. brauner gefärbte (Disazo?) Verbindungen, wenn man der Natronlauge während der Einwirkung auf Nitrotoluolsulfosäure gewisse organische reduzierend wirkende Substanzen zusetzt, wie Traubenzucker, Glycerin, Tannin u. a.: Mikadoorange R bis 5 R, Chloraminorange G (*Bayer*), Mikadobraun, Naphthylaminorange 2 R (*Kalle*); gelbere von nicht ganz so großer Echtheit, in denen vielleicht Dinitroazoverbindungen vorliegen (Mikadogelb, Mikadogoldgelb 2 G bis 8 G, Naphthamingelb 3 G [*Kalle*], Dianildirektgelb S [*M. L. B.*]), entstehen durch Oxydation mit Salpetersäure.



Eine weitere Reihe von etwas abweichend nuancierten Umwandlungsprodukten wird erhalten, wenn man die Einwirkung von Natronlauge auf Nitrotoluolsulfosäure bei Gegenwart verschiedener primärer aromatischer Amine vornimmt, die dabei in das Farbstoffmolekül eintreten. Vielleicht kondensieren sie sich mit intermediär gebildeter Dinitrosostilbendisulfosäure zu (z. T. gleichfalls auxochromlosen) Azoverbindungen:



So entsteht bei Zusatz von Anilin das gelb färbende Diphenylcitronin (*Geigy*), von p-Phenylendiamin ein Braunorange (Direktbraun R [*Geigy*]), das auf der Faser diazotiert und entwickelt werden kann (mit β -Naphthol zu Bordeaux, mit α -Naphthylamin zu Schwarz). Benzidin liefert das röttere Chicagoorange G (*Geigy*), p-Aminophenol das goldgelbe Diphenylchrysoin (*Geigy*), welche sämtlich ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade anfärben.

IV. Auf der Faser erzeugte Azofarbstoffe.

Da die Waschechtheit eines auf der Faser haftenden Azofarbstoffes im wesentlichen von seiner Löslichkeit abhängt, lag es nahe, zu versuchen, ob sich nicht waschechte Färbungen erzielen lassen würden, wenn man die Bildung eines wasser- und alkaliunlöslichen Farbstoffs auf bzw. in der Faser selbst vor sich gehen läßt. Versuche in dieser Richtung wurden schon früh begonnen, hatten aber erst ca. 1890 einen durchschlagenden Erfolg, als in der Kombination p-Nitranilin-azo- β -naphthol ein Farbstoff gefunden wurde, der sich in befriedigender Weise auf der Faser befestigen läßt, eine genügende Reibechtheit besitzt, beim Waschen nicht entfernt wird, bei höherem Erhitzen (Bügeln) nicht sublimiert und eine lebhaft, dem Türkischrot sehr nahe kommende, nur wenig gelbstichigere Nuance besitzt. Die technische Ausführung des Färbens auf diesem Wege ist die, daß Baumwollgarn oder Gewebe mit einer ca. 1,5%igen Lösung von β -Naphthol (in dem gleichen Gewicht Natronlauge 40° Bé.) unter Zusatz von etwas Türkischrotöl imprägniert oder geklotzt, in der Wärme (ca. 50°) getrocknet und hierauf durch Eintauchen in

eine mit Acetat versetzte Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid entwickelt wird. (Über den Ersatz der vom Färber meist selbst bereiteten Diazolösung durch Azophor, Nitrosamin etc. vgl. S. 86.)

An Stelle des β -Naphtholnatriums, das sich auf der Faser bei längerem Liegen leicht bräunt, läßt sich mit demselben Erfolge auch eine alkalische Lösung von 2, 1-Naphtholsulfosäure oder 2, 1-Oxynaphthoesäure verwenden. Ein kleiner Zusatz (10%) von 2, 7-Naphtholsulfosäure (Nuanciersalz, Naphthol R) zur Naphtholgrundierung erzeugt eine etwas blaustichigere Nuance – vermutlich aus physikalischen Gründen durch Modifikation der feineren Verteilung des Farbstoffs.

Der außerordentlich große Erfolg, den die Anwendung dieses sog. p-Nitranilinrots oder Pararots erzielte, regte dann zu weiteren erfolgreichen Versuchen an, die Farbenskala der nach dieser Methode auf der Faser herstellbaren Azofarbstoffe möglichst zu erweitern, wobei es wünschenswert war, beim Druck verschieden gefärbte Muster auf ein und derselben Naphtholgrundierung zu erzeugen und gleichzeitig unlösliche Azofarbstoffe, die es auch hinsichtlich der Lichtechtheit einigermaßen mit Indigo- und Alizarinfärbungen aufnehmen konnten, ausfindig zu machen.

Namentlich in ersterer Hinsicht konnten gute Erfolge erzielt werden. Praktische Verwendung fanden zur Erzeugung von Orange: p-Nitro-o-toluidin und m-Nitro-o-anisidin (Azorange NA (*M. L. B.*), von blaustichigem Rot und Rosa Nitrophenetidin und p-Nitro-o-anisidin (Azorosa NA, *M. L. B.*), für Granat α -Naphthylamin (hierdurch konnte in den meisten Fällen das ganz ähnlich nuancierte Alizarin granat ersetzt werden). Von besonderer Wichtigkeit (für den Kattundruck) wäre die Erzeugung licht- und waschechter Indigotöne auf Naphtholgrundierung – ein Problem, das noch nicht ganz befriedigend gelöst ist. Die Kombination Dianisidin + 2 Mol. β -Naphthol (Dianisidinblau) ist violettblau und wird durch Behandlung mit Kupfersalzen, die der Tetrazolösung zugesetzt werden, blauer und lichtechter, doch geht die Nuance und Lichtechtheit der Färbungen wegen Zersetzung des Kupfersalzes beim Behandeln mit Säuren wieder zurück. Brauchbarer scheint die Kombination Dianisidin + 2, 3-Oxynaphthoesäureanilid $C_{10}H_6(OH)CO \cdot NHC_6H_5$ (Naphthol AS [*Griesheim*]) zu sein, die schon an sich blau und recht lichtecht ist. Auch die roten p-Nitranilin- und Chloranilinfärbungen auf dieser (wesentlich teureren) Grundierung sind erheblich lichtechter als p-Nitranilinrot.

Die Verfahren, schwarze Töne zu erzeugen, werden nur in Spezialfällen angewandt. Man erhält Schwarz auf Naphtholgrundierung mit einer tetrazotierten Mischung von Dianisidin und Benzidin (letzteres allein gibt puce), Azoschwarzbase O (*M. L. B.*), ferner mit p-Nitranilin auf einer Grundierung von 1, 6- und 1, 7-Aminonaphthol (Naphthol B D [*Cassella*]) oder von der alkalischen Kombination von Dichloranilin mit 1, 8-Aminonaphthol-5-sulfosäure (Nigrophor [*BASF*]).

Für die Herstellung der Diazolösungen dieses Verfahrens ist (mit Ausnahme von p-Nitranilin) Eis erforderlich. Speziell die Diazoverbindungen von α -Naphthylamin und Dianisidin sind auch bei 0° nur kurze Zeit haltbar. Man hat diese Azofarben deshalb auch als Eisfarben bezeichnet.

V. Azofarbstoffe zur Herstellung von Lack- und Pigmentfarben¹.

Die Anforderungen, die hier gestellt werden, variieren etwas je nach der Art der Verwendung. Für Anstrich- und Druckfarben mit wässrigem Bindemittel (Tapetendruck, Buntpapiere etc.) ist möglichst Wasserunlöslichkeit erforderlich sowie Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien (Kalk); für Stein- und Buchdruckfarben, für Lackfarben etc. außerdem noch Unlöslichkeit in Öl und Sprit. In allen Fällen

¹ S. auch Farblacke unter Pigmente. R. STAEBLE, „Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie“. Berlin, J. Springer, 1910.

ist möglichst feine Verteilung (feines Korn, außer bei Tapetendruck), hohe Deckkraft und gute Lichtechtheit (bei Buntpapieren von geringerer Wichtigkeit) erwünscht. Namentlich in letzter Hinsicht befriedigten die anfänglich verwendeten Ponceaus und Scharlach wenig, und erst allmählich konnten Azokombinationen von größerer Lichtechtheit aufgefunden werden. Doch sind von organischen Verbindungen die früher vorzugsweise benutzten Alizarin- etc. Lacke den Azolacken, abgesehen vom Preise, noch immer überlegen.

Man verwendet wohl Azofarbstoffe, die an sich in Wasser unlöslich sind, wie solche, welche sich infolge von Sulfogruppen in Wasser lösen, aber unlösliche Barium- oder Calciumsalze geben.

Zu ersteren gehört namentlich p-Nitranilinrot (p-Nitranilinazo- β -naphthol), Autolrot BH (BASF), Pigmentrot B (M. L. B.), das in Pastenform oder als Pulver in den Handel kommt oder auch auf einem passenden Substrat aus den Komponenten erzeugt und niedergeschlagen wird. Weitere Autolrotmarken GH und RLP (BASF) werden aus Chloranisidin resp. β -Naphthylamin und β -Naphthol hergestellt. In diese Gruppe gehört das gelbstichigere Pigmentechtrot HL (M. L. B.), Litholrechtscharlach R (BASF), Helioechtrot RL (Bayer), die Kombination von m-Nitro-p-toluidin mit β -Naphthol von befriedigender Lichtechtheit. Die Öl- und Spritechtheit der nicht sulfierten Azofarben ist naturgemäß keine absolute.

Die wasserunlöslichen Bariumsalze sulfierter Azofarbstoffe werden meist so dargestellt, daß man ihre mit Tonerdesulfat und etwas Soda versetzte Lösung mit Chlorbarium ausfällt. Gegenüber den anfänglich benutzten transparenten und lichtunechten Lacken der Xylidinponceaus bietet das Bariumsalz der Kombination β -Naphthylamin-1-sulfosäure-azo- β -naphthol den Vorzug einer guten Deckkraft und wesentlich besseren Lichtechtheit bei sehr reiner blaustichig roter, dem Alizarinlack nahekommender Nuance. Das schwerlösliche Natriumsalz kommt in Pastenform als Litholrot R (BASF) in den Handel (seit 1899) und ist auch jetzt noch einer der verbreitetsten Pigmentfarbstoffe.

Von wesentlich größerer Lichtechtheit, aber gelbstichigerer Nuance ist das ebenfalls viel gebrauchte Lackrot P (M. L. B.) p-Nitranilin-o-sulfosäure-azo- β -naphthol, noch lichtechter der blaustichig rote Pigmentscharlach 3 B (M. L. B.), dessen Lacke nur den Nachteil der Alkali- und Säureempfindlichkeit besitzen.

Eine Anzahl gelber Pigmentazofarbstoffe, wie Radialgelb G und 3 G (BASF), Pigmentechtgelb G und R, Pigmentchromgelb L (M. L. B.), enthalten Methylphenylpyrazolon als zweite Komponente.

Friedländer.

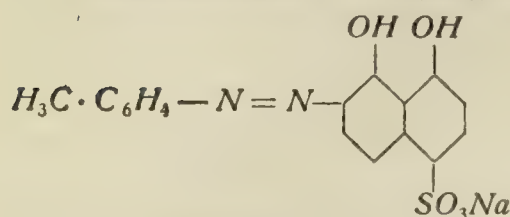
Azoflavin RS 3 R (*t. Meer*), saurer Azofarbstoff, dargestellt durch vorsichtiges Nitrieren von Diphenylaminorange (Orange IV, aus Sulfanilsäure und Diphenylamin) und Entfernen der NO-Gruppe. Der Farbstoff ist nach *Schultz* ein Gemenge von drei isomeren Mononitroabkömmlingen des Diphenylaminorange und zwei isomeren Dinitrodiphenylaminen (1880). Dunkelbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erkalten der wässerigen Lösungen scheiden sich leicht die Dinitrodiphenylamine krystallinisch ab. Färbt Wolle und Seide in saurem Bade goldgelb. Säureecht. Unreine Marken des Farbstoffes, die noch freie Stickstoff-Sauerstoffverbindungen enthalten, zerstören leicht die tierische Faser.

Azoflavin S (BASF, *Wülfing*), saurer Azofarbstoff, entsteht durch starkes Nitrieren des vorigen und darauf folgende Denitrosierung (1880). Der Farbstoff stellt ein Gemenge dar von zwei Dinitrodiphenylorange, etwas Trinitrodiphenylaminorange, zwei Dinitrodiphenylaminen und einem Trinitrodiphenylamin. Der vollständig denitrosierte Farbstoff führt die Bezeichnung Azoflavin S neu (BASF). In Alkohol leicht löslich.

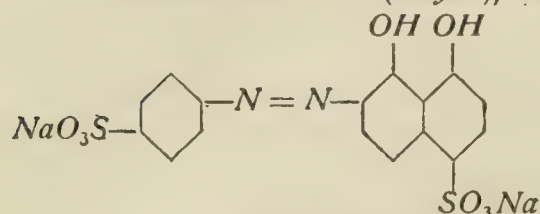
Aus der wässerigen Lösung scheiden sich beim Erkalten die Nitrodiphenylamine krystallinisch aus. Färbt Wolle und Seide in saurem Bade grünlich gelb; sehr carbonisier- und alkaliecht.

Ristenpart.

Azofuchsin B (*Bayer*), saurer Azofarbstoff aus Totuidin und Dioxynaphthalinsulfosäure S, *D. R. P.* 54116 (*Friedländer* 2, 315). Schwarzbraunes Pulver, färbt Wolle in saurem Bade gelbstichiger rot als Fuchsin S. Seide bleibt in kochendem stark saurem Bade fast weiß. Egalisiert gut und ist sehr licht- und schwefelecht, dagegen wenig walk- und waschecht. Durch Nachchromieren schlägt die Farbe in Violettsschwarz um.



Azofuchsin G (*Bayer*), saurer Azofarbstoff aus Sulfanilsäure und Dioxynaphthalinsulfosäure S (1889). Diese sowie die neueren Marken GN extra, S, 6 B (1895–1900) entsprechen ganz dem vorigen. Die Marke 6 B ist außerdem gut säureecht.



Ristenpart.

Azogelb (*Kalle, Sandoz*), konz. (*M. L. B.*), 3 G konz. (*t. Meer*), M (*Durand*), O, I (*Ciba*) entsprechen Azoflavin S, Bd. II, 113.

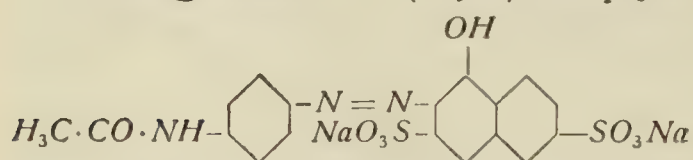
Azogenbraun RR, GR, und R (*BASF*, 1912), Entwicklungsfarbstoffe, die nach dem Kontinüklotzverfahren¹ auf kaltem Wege auf Baumwolle gefärbt und nach dem Trocknen mit Diazoverbindungen nachbehandelt werden. Durch Rongalit weiß ätzbar.

Ristenpart.

Azogenrot (*Kalle*) ist eine haltbare Diazoverbindung des p-Nitranilins.

Ristenpart.

Azogrenadin L (*Bayer*) entspricht Azocorallin L (*Wülfig*). Die Marke S

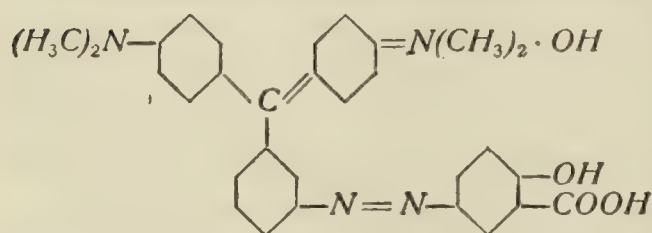


(*Bayer*), saurer Azofarbstoff aus Acetyl-p-phenylendiamin und 1-Naphthol-3, 6-disulfosäure. *Ch. Ztg.* 24, 493 [1900]. Braunrotes Pulver, färbt Wolle und Seide in

saurem Bade sehr schwefel-, reib- und ziemlich lichteht rot; gut egalisierend.

Ristenpart.

Azogrün-Teig (*Bayer*), beizenziehender Triphenylmethanfarbstoff, der zugleich



Azofarbstoff ist. m-Aminotetramethyl-p-diamino-triphenylmethan wird diazotiert, mit Salicylsäure gekuppelt und mit Bleisuperoxyd oxydiert. In Wasser und Alkohol

schwer löslich; färbt chromgebeizte Wolle gelblich grün, walkeht, aber nicht sehr lichteht. Auch im Kattundruck mit essigsaurem Chrom verwandt.

Ristenpart.

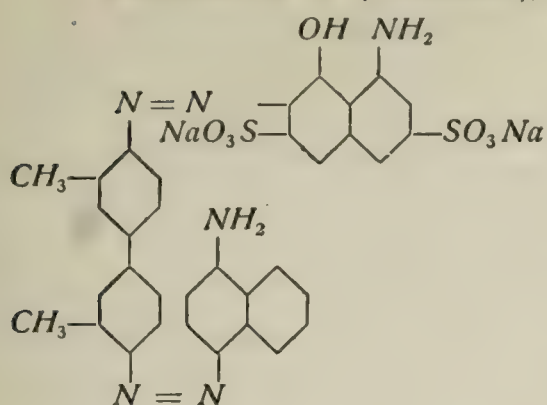
Azolitmin ist der blaue Farbstoff des Lackmus (s. d. unter Farbstoffe, pflanzliche).

Das Azolitmin ist ein dunkelrotbraunes, amorphes Pulver, das kaum von Wasser, Alkohol und Aceton, aber gut von Essigsäure aufgenommen wird. Es löst sich leicht in Ammoniak und wird durch Salzsäure wieder daraus abgeschieden. Die Lösung in Alkalien ist blau, wird mit Säure rot, und darauf beruht auch seine Verwendung als Indikator. Nach dem *D. R. P.* 262838 von J. MAYER, Landau, soll hochempfindliches Azolitmin derart hergestellt werden, daß man Lackmus mit starker Schwefelsäure vermischt, die Mischung, nachdem sie trocken geworden ist, pulverisiert und hierauf mit starkem Alkohol extrahiert. Durch Eingießen des Extraktes in kaltes Wasser scheidet sich hochempfindliches Azolitmin aus.

F. Ullmann.

¹ Die Klotzlösung besteht aus 10–12 g Azogenbraun, 5–15 cm Natronlauge 40° Bé, 25 cm Türkischrotöl D im Liter.

Azomauve B (Griesheim), substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und je



1 Mol. Aminonaphtholdisulfosäure H und α -Naphthylamin *D. R. P.* 70201 [1890] (*Friedländer* 3, 692). Schwärzliches, bronzierendes Pulver, in Alkohol unlöslich, gibt direkt auf Baumwolle ein stumpfes Blauviolett von mäßiger Echtheit, durch Diazotieren auf der Faser und Entwickeln mit m-Toluyldiamin ein wasch- und alkali-echtes Schwarz. Die direkte Färbung kann auch mit diazotiertem Paranitranilin kombiniert werden.

Ristenpart.

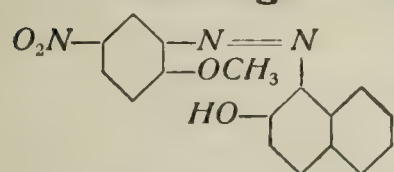
Azomerino-blau, -dunkelblau und -schwarz (Cassella) sind saure Azofarbstoffe, die besonders für Damenkonfektionsstoffe gebraucht werden, da sie gut egalisieren und Baumwolleffekte nicht anfärben.

Ristenpart.

Azonavyblau 3B, B (Cassella) sind saure Azofarbstoffe, die Wolle sehr gut egal und lichteht anfärben.

Ristenpart.

Azoorange NA (M. L. B.), Entwicklungsfarbstoff aus m-Nitro-o-anisidin und



β -Naphthol (auf der Faser [1909]). In Wasser unlöslich, in warmem Alkohol rötlichgelb löslich. Der Spritlack ist sehr licht-, wasser- und kalkecht, ziemlich öl- und spritecht.

Ristenpart.

Azoorangegelb NA (M. L. B.), Entwicklungsfarbstoff (1908). Erzeugt auf mit β -Naphthol grundierter Ware ein rötliches Gelb von guter Seifen-, Licht- und Chlor-echtheit, das sich mit Hydrosulfit NF konz. weiß ätzen läßt.

Ristenpart.

Azoorseille R (Agfa), saurer Azofarbstoff aus Anilin und Aminonaphtholdisulfosäure RR (*D. R. P.* 53033). Rotbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol gelblich löslich, färbt Wolle in saurem Bade gut egal, sehr reibeht, gut licht-, dekatur-, schwefel- und wasser-, aber wenig wascheht.

Ristenpart.

Azopatentschwarz 3BKN, 3BK, 4BK, TK (Kalle), saure Azofarbstoffe, geben ein licht- und säureechtes Schwarz auf Wolle.

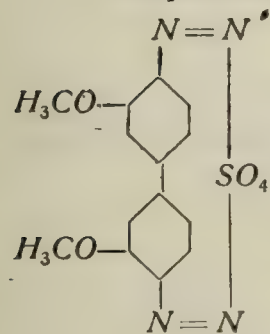
Ristenpart.

Azophloxin 2G (Bayer) entspricht Aminonaphtholrot G (*M. L. B.*).

Ristenpart.

Azophor (M. L. B.) ist eine Bezeichnung für feste Diazoverbindungen.

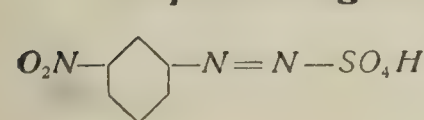
Azophorblau D (M. L. B.) ist unter Zusatz von Aluminiumsulfat einge-



dampfes Tetrazodianisol. Nach *D. R. P.* 85387 (*Friedländer* 4, 673) werden 25 kg Dianisidin mit 14 kg Nitrit und 35 kg Schwefelsäure 66° Bé. in konz. Lösung diazotiert und im Vakuumverdampfungsapparat unter Zusatz von 60 kg Tonerdesulfat unter 45° eingedampft. Diese haltbare Form wird in ähnlicher Weise wie frisch hergestelltes Tetrazodianisol zur Erzeugung eines licht- und waschechten Blau auf β -naphtholierter Ware verwandt. *D. R. P.* 38802 (*Friedländer* 1, 488).

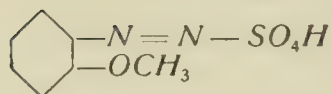
Ristenpart.

Azophororange MN (M. L. B.) ist die feste Diazoverbindung des m-Nitranilins

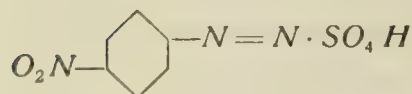


und wird ebenfalls auf β -naphtholierter Ware verwandt, besonders im Zeugdruck. Licht-, alkali-, säure-, walkeht, aber infolge Absublimierens nicht lagerecht.

Azophorrosa A (M. L. B.) ist haltbar gemachtes Diazo-o-anisol. Nach *D. R. P.* 85387 verwendet man 123 g o-Anisidin, 76 g Nitrit, 120 g Schwefelsäure 66° und 100 g Aluminiumsulfat. Erzeugt auf β-naphtholierter Ware ein lichtechtes bläuliches Rot.



Azophorrot PN (M. L. B.) ist die feste Diazoverbindung des p-Nitranilins, ebenfalls nach *D. R. P.* 85387 hergestellt.



14 kg p-Nitranilin werden mit 7 kg Nitrit und 17 kg Schwefelsäure 66° diazotiert, filtriert und in bleiernem oder kupfernem Vakuumapparat unter 45° zum Sirup eingengt. Nun wird die Masse herausgenommen und mit dem gleichen Gewicht wasserfreien Natriumsulfats oder gebrannten Alauns zum trockenen Pulver verrührt. Nach *D. R. P.* 94495 [1896] (*Friedländer* 4, 676) kann man auch so verfahren, daß man 140 g p-Nitranilin mit 75 g Nitrit und 220 ccm Salzsäure diazotiert und die Diazoverbindung durch 112 ccm Zinntetrachlorid 50° *Bé.* und weiteres Einrühren von 125 g Zinkcarbonat ausfällt.

So hergestelltes Azophorrot eignet sich wegen seiner vorzüglichen Haltbarkeit besonders zur Bereitung von Druckmassen, die selbst nach 24 Stunden noch nicht schäumen. Die auf die eine oder andere Weise gewonnene haltbare Form dient zur Erzeugung von Paranitranilinrot auf der β-naphtholierten Faser.

Azophorschwarz S (M. L. B.) ist ein Gemisch der festen Diazoverbindungen von Dianisidin und anderen, wie Benzidin, p- und besonders m-Nitranilin. Erzeugt nach *D. R. P.* 83963 (*Friedländer* 4, 688) auf β-naphtholierter Ware mit Kupfervitriol nachbehandelt Schwarz.

Ristenpart.

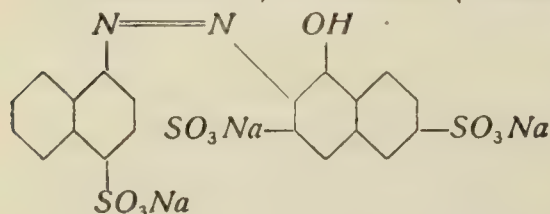
Azophosphin GO (M. L. B.), basischer Azofarbstoff aus m-Aminophenyltrimethylammonium und Resorcin, gemischt mit der Paraverbindung, *D. R. P.* 87257 (*Friedländer* 4, 809). Braunes Pulver, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, färbt auf tannierte Baumwolle ein bräunliches Gelb, sehr säureecht und mit Chlorat weiß ätzbar.

Ristenpart.

Azorosa NA (M. L. B.) ist die haltbar gemachte Diazoverbindung des p-Nitro-o-anisidins, *D. R. P.* 98637 [1897] (*Friedländer* 5, 67), färbt auf β-naphtholierte Ware ein lebhaftes Rosa bis Scharlach von guter Wasch-, Seif-, Licht- und Chlor-echtheit. Chloratbeständig und daher zur Erzeugung von Rotätzen auf Indigoblau, ebenso im Indigoreserveartikel und als Reserve unter Schwefelfarben auf β-Naphtholgrund geeignet.

Ristenpart.

Azorot A, N extra (*Cassella*), saurer Azofarbstoff aus Naphthionsäure und 1-Naphthol-3,6-disulfosäure. Braunes Pulver, färbt Wolle in saurem Bade karmoisinrot.



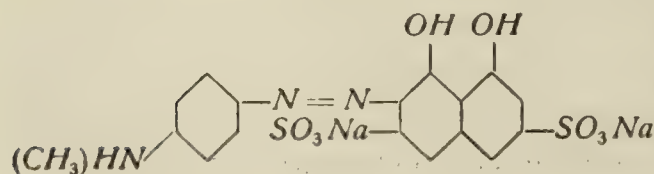
Azorot N extra (*Leonhardt*) entspricht Amaranth, Bd. I, 343.

Azorubin (*Ciba, Griesheim*), A (*Cassella*), G extra konz. (*t. Meer*) S (*Agfa*) entsprechen Azochromblau R (Bd. II, 83) bzw. Azosäurerubin R (*Kalle*).

Azorubin S (*Sandoz*) entspricht Amaranth, Bd. I, 343.

Azosäurefarbstoffe sind saure Azofarbstoffe für Wolle.

Azosäureblau B, 3BO, 3B konz. (M. L. B.), aus p-Aminomethylanilin und 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure. *D. R. P.* 70885 und 77169 (*Friedländer* 3, 598 und 1007). Färben Wolle und Seide schlecht



egal, dekatur- und säureecht; Baumwoll-effekte bleiben weiß.

Azosäureblau 4 B, 6 B (Bayer), färben ein lichtehtes rötliches Blau auf Wolle; Baumwolleneffekte bleiben ungefärbt; mit Hydrosulfit sind sie ätzbar. Die neue Marke 2 G (Bayer) [1908] zeichnet sich durch ihren Grünstich, sowie die größere Alkali- und Waschechtheit aus.

Azosäurebraun R konz. (M. L. B.), färbt Wolle im Glaubersalz-Schwefelsäurebad vorzüglich egal. Deshalb gern zum Färben von Zephyr- und Phantasiegarnen sowie als billige Grundlage für Braun auf Greiz-Geraer Artikeln verwendet. Baumwolle bleibt weiß. Mäßig lichteht.

Azosäurecarmin B (M. L. B.), färbt Wolle im Glaubersalz-Schwefelsäurebade mäßig egal, liefert aber ein ziemlich wasser-, wasch- und lichtehtes Rot auf Strickgarnen und Garnen für Kaltwasserwalke. In der Stückfärberei dann beliebt, wenn es gilt, Seideneffekte ungefärbt zu lassen; in diesem Falle vorteilhaft mit Essigsäure gefärbt. Auch Baumwolle bleibt weiß.

Azosäurefuchsin B, G (M. L. B.), färben Wolle im Glaubersalzschwefelsäurebade sehr gut egal, sehr lichteht, dekatur- und schwefelecht.

Azosäuregelb (Agfa) entspricht Azoflavin S (BASF), Bd. II, 113.

Azosäurerot B (M. L. B.) entspricht Azogrenadin S (Bayer), Bd. II, 114.

Azosäurerubin (Wülfing), R (Kalle) entspricht Azochromblau R, Bd. II, 83.

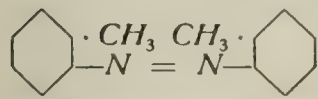
Azosäurerubin 2 B (Wülfing), entspricht Amaranth, Bd. I, 343.

Azosäureschwarz R, B, G, 3 BL, BL, TL, 3 BLOO, KL, KRL, 3 BN, TN (M. L. B.) sind Gemische und enthalten z. B. Azosäureblau und den aus diaz. Pikraminsäure und H-Säure entstehenden Azofarbstoff. Sie färben im Glaubersalz-Schwefelsäurebad auf Wolle ein vorzüglich egalisierendes Schwarz von der Lichtehtheit des Blauholzschwarzes, dem sie in der Tiefe der Aufsicht und Reinheit und Fülle der Übersicht nicht nachstehen. Darum sehr beliebt für Damenkleiderstoffe (Greiz-Geraer Artikel), Zephyr- und Phantasiegarne.

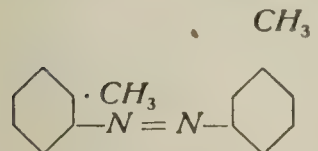
Azosäureviolett A 2 R, AL, B extra, R extra, 4 R (Bayer), aus Aminoazobenzol u. a. und 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure bzw. -disulfosäure (D. R. P. 57021 und 64017, Friedländer 3, 569 und 571), färben billige, lichtehte und gut egalisierende Violett auf Wolle in saurem Bade. Die Marke A 2 B (1908) gibt auch lebhaft Rottöne auf Seide und eignet sich für direkten Wolldruck. Ristenpart.

Azotoluole. Die Azotoluole haben als solche keine technische Bedeutung. Erwähnt seien folgende, weil sie die Muttersubstanzen wichtiger Verbindungen sind:

o, o' (2, 2')-Azotoluol, bildet rote, monokline, trimetrische Prismen (aus Äther) vom Schmelzp. 55°, die mit Wasserdampf leicht flüchtig und leicht löslich in Benzol sind. 100 T. Alkohol lösen bei 14,5° 6,02 T. Die Verbindung entsteht durch Reduktion von o-Nitrotoluol mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge (POSPECHOW, J. russ. phys.-chem. Ges. 19, 406) oder mittels des elektrischen Stromes in fast theoretischer Ausbeute (W. LÖB, Z. Elektrochem. 5, 459 [1899]; D. R. P. 100234; K. ELBS und O. KOPP, Z. Elektrochem. 5, 110 [1898]).



o, m' (2, 3')-Azotoluol, bildet ein dunkelrotes, nicht destillierbares, mit Wasserdampf schwer flüchtiges Öl, leicht löslich in Alkohol und Äther (G. SCHULTZ, B. 17, 470 [1884]). Man erhält die Substanz aus Aminoazotoluol (2-Toluol-azo-o-toluidin), indem man seine Diazoverbindung mit Alkohol kocht.



Von dem erstgenannten Azotoluol leitet sich das **o-Hydrazotoluol** ab, welches seiner Konstitution und seinen Eigenschaften nach ein völliges Analogon des Hydrazobenzols ist. Es bildet farblose, bei 165° schmelzende Blättchen, die sich an der Luft leicht zu o-Azotoluol oxydieren, beim Erhitzen in Tolidin und Azotoluol zerfallen und sich bei der Einwirkung von Mineralsäure zu o-Tolidin umlagern.

Zur Darstellung kann man o-Azotoluol mit Zinkstaub bei Gegenwart von Alkalilauge reduzieren (B. RASSOW und K. RÜLKE, *J. pr. Ch.* [2] **65**, 117 [1902]). Zweckmäßiger ist aber, direkt vom o-Nitrotoluol auszugehen. Eine Mischung von 200 T. o-Nitrotoluol, 300 T. Sprit (94–95% *Tr.*) und 280 T. Zinkstaub wird zum Sieden erhitzt. Dazu läßt man langsam unter dauerndem Rühren eine Mischung von 220 T. Natronlauge (36° *Bé.*), 50 T. Wasser und 175 T. Sprit hinzufießen. Die Reduktion ist beendet, wenn der Kesselinhalt eine graue Farbe angenommen hat. Man treibt darauf den Alkohol mit Wasserdampf über und neutralisiert den Rückstand nach dem Erkalten unter guter Eiskühlung mit roher Salzsäure, von der man etwa 750–800 T. verbraucht. Die entstehende Chlorzinklösung muß blaues Lackmuspapier ganz schwach, aber dauernd ziegelrot färben. Das rohe Hydrazotoluol wird sogleich weiter auf o-Tolidin verarbeitet. Die Ausbeute an letzterem beträgt 64–65% des Nitrotoluols.

Auch auf elektrolytischem Wege kann Hydrazotoluol gewonnen werden (Wülfing, *D. R. P.* 100234). Man löst 1 *kg* o-Nitrotoluol und $\frac{1}{4}$ *kg* Natriumacetat in 8 *kg* 70% igem Alkohol und führt der siedenden Flüssigkeit zunächst 780 Ampèrestunden mit einer Stromdichte von 1000–1600 Ampère auf 1 *qm* zu. Auf das entstandene Azotoluol läßt man weiterhin 200–210 Ampèrestunden mit einer von 200–100 Ampère abnehmenden Dichte einwirken. Dann destilliert man einen Teil des Lösungsmittels ab, um das Hydrazotoluol zur Abscheidung zu bringen. Die Ausbeute beträgt ca. 85% d. Th.

Ein Derivat des 2,3¹-Azotoluols ist das **Aminoazotoluol**, o-Toluidin-azo-o-toluidin, das dem Aminoazobenzol ähnelt. Es krystallisiert aus Alkohol in dunkelgelben, goldglänzenden Blättchen oder Tafeln oder in dicken roten Prismen mit blauem Oberflächenschimmer, welche bei 100° schmelzen und Neigung zu Überschmelzung zeigen. Die Base ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Ihre Salze werden durch Wasser zerlegt. Die saure Lösung sieht schön rot aus, aber gelbstichiger als die des Aminoazobenzols. Das Chlorhydrat bildet dünne, langgestreckte Täfelchen von orangegelber Farbe, die sich von dem niederen Analogon durch das Fehlen des stahlblauen Oberflächenglanzes unterscheiden. Das Salz wird von kaltem Wasser schwer aufgenommen, etwas leichter von heißem bei Gegenwart von Salzsäure, ziemlich leicht von Alkohol. Das Sulfat ist in Wasser noch weniger löslich. Zur Darstellung (R. NIETZKI, *B.* **10**, 662 [1877]) verfährt man völlig ebenso, wie beim Aminoazobenzol beschrieben wurde, indem man eine konz. Nitritlösung in ein Gemenge von o-Toluidin und seinem Chlorhydrat einlaufen läßt.

Aminoazotoluol wird in großen Mengen zur Gewinnung von Safranin T extra benutzt. Es liefert nämlich bei energischer Reduktion ein Gemisch von o-Toluidin und Toluyldiamin, das das Ausgangsmaterial für obigen Farbstoff bildet. Weitere Mengen dienen zur Fabrikation von Tuchrot 3 G extra, 3 B extra. G extra und B.

p-Toluol-azo-p-toluidin, sog. o-Aminoazotoluol, ist mit der vorangegangenen Verbindung isomer (E. NOELTING und O. N. WITT, *B.* **17**, 78 [1884]; TH. ZINCKE und A. TH. LAWSON, *B.* **19**, 1453 [1886]). Es krystallisiert in orangeroten, glänzenden Nadeln vom *Schmelzp.* 118,5°, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Es wird durch Umlagerung von Diazo-amino-p-toluol in üblicher Weise erhalten. Die Salze sind in fester Form gelb, in Lösung grün gefärbt. Bei der Reduktion liefert der Farbstoff p-Toluidin und o-Toluyldiamin. Als o-Aminoazoverbindung kondensiert er sich mit α -Naphthylamin zu einem Eurhodin, mit Aldehyden zu Benzotriazinderivaten. Seine mit rauchender Schwefelsäure dargestellte Disulfosäure färbt in etwas rötlichen Nuancen als Aminoazobenzoldisulfosäure, findet aber gleich der Base selbst keine technische Verwendung. G. Cohn.

Azowalkgelb R (Griesheim, 1911), saurer Azofarbstoff für Wolle, gut egalierend, licht-, wasch-, säure-, schwefel-, dekatur- und ziemlich walkecht. Seide wird etwas heller angefärbt, Baumwolleffekte bleiben weiß. Die Marke 5G 1913, zieht bei sonst ähnlichen Eigenschaften im neutralen Bade auf Wolle, eignet sich besonders für den Woll-, Seide- und Vigoureux-Druck und wird durch Hydrosulfit rein weiß geätzt. Ristenpart.

Azowalkrot G, 2 R (*Griesheim*, 1910), saure Azofarbstoffe. Färben Wolle in schwach saurem Bade wasch- und walkecht, besonders wenn mit Fluorchrom nachbehandelt. Auch die übrigen Echtheiten sind gut. Wollseide wird fasergleich gefärbt, Baumwolleffekte bleiben weiß.

Ristenpart.

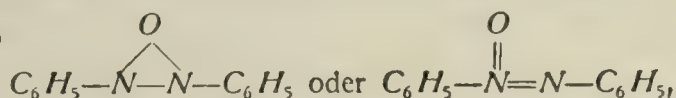
Azowollblau (*Cassella*) entspricht Äthylsäureviolett S 4 B (*BASF*), Bd. II, 11.

Ristenpart.

Azowollviolett 7 R, 4 B (*Cassella*), saure Azofarbstoffe für Wolle, licht- und alkaliechter als Säureviolett, Baumwolleffekte bleiben weiß.

Ristenpart.

Azoxybenzol,



1845 von ZININ (*J. pr. Ch.* **36**, 98) entdeckt, bildet lange, gelbe, rhombische Nadeln vom Schmelzp. 36° , die mit überhitztem Wasserdampf bei $130-140^\circ$ leicht flüchtig sind. D_{20}^{20} 1,248. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Äther. 100 T. Alkohol lösen bei 0° 5 T., bei 15° 11,4 T., 100 T. Ligroin bei 0° 10,7 T., bei 15° 43,5 T. Bei der Destillation zerfällt Azoxybenzol im wesentlichen in Anilin und Azobenzol. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Hydrazobenzol, mit Zinnchlorür Anilin, mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung Benzidinsulfat. Bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure isomerisiert sich Azoxybenzol zu p-Oxyazobenzol. Im Sonnenlicht wird je nach den Versuchsbedingungen neben diesem auch o-Oxyazobenzol gebildet.

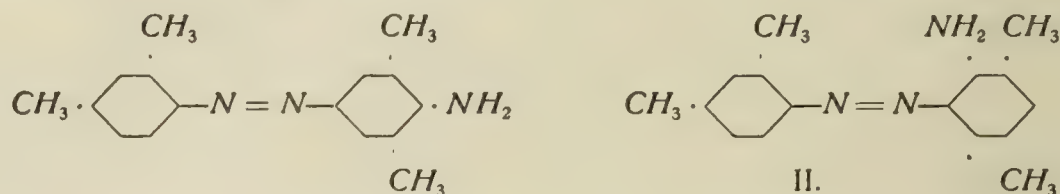
Behufs Darstellung in kleinem Maßstabe reduziert man Nitrobenzol mit methylalkoholischem Natrium (H. KLINGER, *B.* **15**, 866 [1882]; A. LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1180 [1902]) oder Natriumarsenit (H. LOESNER, *J. pr. Ch.* [2] **50**, 564 [1894]). Man kocht z. B. 1000 ccm acetonfreien Methylalkohol, 200 g Natriumamalgam und 150 g Nitrobenzol 3 Stunden lang am Rückflußkühler, destilliert das Lösungsmittel ab und gießt den Rückstand in Wasser etc. Oder man erhitzt 25 T. Nitrobenzol, 30 T. Arsenigsäureanhydrid, 40 T. Natriumhydroxyd und 400 T. Wasser 8 Stunden lang zum Kochen. Im großen benutzt man am rationellsten Eisen als Reduktionsmittel (*t. Meer*, *D. R. P.* 138496). 100 kg Nitrobenzol und 750 kg Eisen werden in einen mit Rührwerk, Heiz- und Kühlvorrichtung versehenen Apparat gebracht und auf ca. 90° angewärmt. Dann läßt man nach und nach 800 kg Natronlauge (55° Bé.) hinzufließen. Die Temperatur wird auf $100-120^\circ$ gehalten und durch Dampf bzw. Kühlung reguliert. Neben der Änderung der Farbe und dem Verschwinden des charakteristischen Geruchs liefert ein gutes Kennzeichen für den Verlauf der Reduktion der Erstarrungspunkt. Wenn er z. B. von 5° auf -13° gesunken ist, sind ca. 40 % des Nitrobenzols in Azoxybenzol umgewandelt. Dann steigt er wieder bis auf 31° . Ist dieser Punkt erreicht und der Geruch verschwunden, so wird das gebildete Azoxybenzol abgelassen.

Von den zahlreichen Vorschlägen, die Darstellung zu verbessern, dürfte kaum einer in praxi zur Ausführung gelangt sein. M. L. B. empfehlen den bei der Anilindarstellung abfallenden Eisenschlamm als Reduktionsmittel (*D. R. P.* 245081), mit dessen Hilfe sie eine Ausbeute von 90 % d. Th. erzielen, ferner Natriumsulfid (*D. R. P.* 216246), Bayer Eisenkies (*D. R. P.* 204653) oder Steinkohle (*D. R. P.* 210806), *Griesheim* Cellulose, Sägemehl und Melasse (*D. R. P.* 225245, 228722). Alle diese Mittel werden bei Gegenwart von Natronlauge angewendet. Schließlich kann man Nitrobenzol auch auf elektrolytischem Wege in Azoxybenzol überführen (M. L. B., *D. R. P.* 127727; W. LÖB, *B.* **33**, 2331 [1900]; *D. R. P.* 116467).

Azoxybenzol dient zur Herstellung von Azobenzol resp. Benzidin.

G. Cohn.

Azoxylöle. Die Azoxylöle, welche durch Reduktion der Nitroxylöle mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge leicht erhalten werden können, sind ohne technische Bedeutung. Von ihren Abkömmlingen findet nur ein Aminoazoxylol beschränkte Verwendung, welches aus technischem Xylidin durch Einwirkung von Nitrit ganz analog wie Aminoazobenzol aus Anilin im großen dargestellt wird. Bei dieser Reaktion entsteht zunächst aus m-Xylidin Diazoxylol, das weiterhin auf das im technischen Xylidin enthaltene p-Xylidin einwirkt. Dem entstandenen Aminoazoxylol kommt danach die Formel I



zu (R. NIETZKI, *B.* 13, 471 [1880]; E. NOELTING und S. FOREL, *B.* 18, 2686 [1885]). Es krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in roten, bei 110–111° schmelzenden Blättchen, welche bei der Reduktion m-Xylidin und p-Xylylendiamin (*Schmelzp.* 147°) geben. Es dient zur Fabrikation von Bordeaux BX und Union Fast Claret. Geht man von reinem m-Xylidin aus, so gelangt man zu einem isomeren Aminoazoxylol, Formel II, das schöne orangegelbe Nadelchen vom *Schmelzp.* 78° bildet und leicht in Azofarbstoffe übergeführt werden kann, von denen aber keiner mehr im Handel ist (E. NOELTING und S. FOREL, *B.* 18, 2682 [1885]). *G. Cohn.*

Azozyanin GR, 5R (*Kalle*, 1910) sind Marineblau, die sich auf Grund guten Egalisierens besonders für die Wollstückfärberei eignen. Sie sind sehr lichtecht. Baumwollene Leisten werden gar nicht, Seideneffekte nur schwach angefärbt. *Ristenpart.*

Azurolblau B, 3B, 4B, V (*Wülfig*), saure Wollfarbstoffe von vorzüglichem Egalisierungsvermögen, die den Patentblaus (*M. L. B.*) entsprechen. *Ristenpart.*

B.

Babbits Metall, s. Lagermetalle.

Oberhoffer.

Bablah s. Gerbstoffe.

Backpulver (Hefenpulver) sind Gemische von Chemikalien, welche an Stelle der in der Bäckerei verwendeten Hefe durch Gasentwicklung dem Teig die nötige Lockerung und Auftrieb erteilen.

Der Ersatz der Hefe hat sich aus verschiedenen Gründen als zweckmäßig erwiesen, z. B. infolge der geringen Haltbarkeit, durch ihre schwierige Beschaffung in abgelegenen Gegenden, durch die irrige Annahme, daß Hefegebäck schwer verdaulich sei, und schließlich durch den Umstand, daß ein bedeutender Teil des Mehles in flüchtige Produkte verwandelt und daher nutzlos vergeudet wird. Man rechnet den durch die Hefe bewirkten Verlust auf ca. 2% an Stärkemehl. Nach LIEBIG hätte man damals in Deutschland täglich für ca. 2000 Zentner Brot gespart, wenn man an Stelle von Hefe ein geeignetes Backpulver verwendet hätte. GRAHAM berechnete den Verlust auf 12000 *hl* Spiritus in London allein. Geboten ist die Anwendung von Backpulver in der Kuchenbäckerei, besonders der Lebkuchenfabrikation, wo die Fett- und Zuckermengen überhaupt eine Verwendung der Hefe ausschließen. Man benutzt hauptsächlich solche Substanzen, die wie die Hefe Kohlensäure entwickeln, ferner aber auch Ammoniak und in neuerer Zeit Sauerstoff abgebende Substanzen.

Im Jahre 1838 empfahl WHITING die Verwendung von kohlensaurem Alkali und Salzsäure. Später wurde auch das kohlensaure Ammoniak („Hirschhornsalz“) benutzt, da man infolge der gleichzeitigen Ammoniakentwicklung mit bedeutend geringeren Quanten Backpulver auskommt. Hirschhornsalz wird zwar noch häufig in der Bäckerei und Konditorei angetroffen, ist aber nicht zu empfehlen, da hierdurch dem Gebäck leicht eine bräunliche Färbung und ein unangenehmer Geruch verliehen wird. Später verließ man die Anwendung des kohlensauren Natriums und benutzte ausschließlich Natriumbicarbonat. Da man bei Anwendung des Bicarbonats mit der gleichen Säuremenge das doppelte Quantum Gas entwickelt, hat es sich nicht mehr von seiner führenden Rolle verdrängen lassen. Die Schwierigkeit bei der Anwendung der Salzsäure besteht darin, eine vollkommene Vermischung von Säure, Bicarbonat und Teig zu erreichen, da eine etwaige saure Reaktion gesundheits-schädliche Folgen bewirken kann.

Weitere Verbreitung fand das sog. HORSFORDSche Backpulver, das aus Natriumbicarbonat und phosphorsaurem Kalk besteht. Man behauptete, daß bei Anwendung dieses Backpulvers auch für die Ernährung wichtige Substanzen in das Gebäck hineingebracht werden. Dieses Backpulver kommt in zwei Teilen, einem Säurepulver und einem Alkalipulver, in den Handel. Nach LIEBIG, dem wir eine umfangreiche Arbeit auf diesem Gebiete verdanken (*Dingler* 191, 160), sind zur Lockerung von 100 *kg* Mehl 892 *g* Bicarbonat nötig. Es sind so viel Säurepulver zu nehmen, daß beide Teile eine neutrale Reaktion geben. LIEBIG empfahl

auch, aus Gesundheitsrücksichten eine dem Bicarbonat äquivalente Menge Chlorkalium hinzuzufügen, so daß das Alkalipulver für 100 *kg* Mehl aus 892 *g* Bicarbonat und 790 *g* Chlorkalium bestand. Obwohl ausgezeichnete Backresultate erzielt wurden, hat es sich in Deutschland nicht einbürgern können, während es in Nordamerika eine Zeit lang fast in jedem Haushalt zu finden war.

Die in neuerer Zeit in den Handel gebrachten Backpulver bestehen in der Regel aus Natriumbicarbonat und Weinstein, u. zw. hat sich das Verhältnis 70 T. Weinstein, 30 T. Bicarbonat und 43 T. Füllmaterial, d. h. Weizenstärke oder ein Gemisch von Weizenstärke und Weizenmehl, am vorteilhaftesten erwiesen. Man hat vielfach versucht, den Weinstein (bzw. Weinsäure) durch billigere Ersatzprodukte ganz oder teilweise zu ersetzen, und so ist man auf die verschiedenartigsten Mittel verfallen. Vor der Anwendung von Alaun sowie von dem in jüngster Zeit gemachten Vorschlag, milchsaures Aluminium zu verwenden, sei aus gesundheitlichen Rücksichten gewarnt. Man verwendet als Ersatz vielfach Ammoniumsulfat, Natriumbisulfat und Calciumphosphat. Bei letzterem Produkt ist auf die Abwesenheit von Arsen besonders zu achten. Wie schon vorher erwähnt, pflegt man sämtlichen Backpulvern Füllmaterial, d. h. Stärke und Mehl, hinzuzufügen, damit die Pulver bei Zutritt von Feuchtigkeit langsamer reagieren und die Kohlensäureentwicklung nicht zu stürmisch verläuft. Das in Deutschland weit verbreitete OETKERSche Backpulver (*D. R. P.* 144289) besteht aus einer Mischung von Mehl, das mit einer wässerigen Weinsäurelösung imprägniert ist, und Natriumbicarbonat, u. zw. im Verhältnis 100 T. Mehl mit 77 T. Weinsäure und 84 T. Bicarbonat. In neuerer Zeit sind Backpulver mit Sauerstoffgehalt vorgeschlagen worden, welche das Gebäck in vorteilhafter Weise beeinflussen sollen (*D. R. P.* 166195).

Die im Handel befindlichen Küchenbackpulver enthalten gewöhnlich 18–20 *g* Pulver und sind für 0,5 *kg* Mehl berechnet. Man wählt das Verhältnis derart, daß gewöhnlich auf 1 *kg* Mehl ca. 8–9 *g* Bicarbonat kommen. Der Preis beträgt in der Regel pro Packung 10 *Pf.* Kiloweise werden dieselben zum Preise von ca. 1,50 M. bis 2,— M. abgegeben. Besonderer Verbreitung erfreuen sich die Backpulver in Nordamerika und England, wo auch der Handel mit ihnen in den Händen einiger weniger größerer Firmen monopolisiert ist. Auch in Deutschland wird von einer Fabrik versucht, den Markt zu beherrschen.

Ernst Jacoby.

Bactoform (Gesellschaft KELION, Wien), 1907 als Desinfektionsmittel eingeführt, sollte nach Angaben der Darsteller Paraformaldehyd und Kohlenwasserstoffe in alkoholischer Natronseifenlösung enthalten. War in flüssiger und in gelatinöser Form im Handel.

Zernik.

Bäder, galvanische s. Galvanostegie.

Bäder, medizinische. Unter Bädern im medizinischen Sinne versteht man verdünnte Salzlösungen natürlicher oder künstlicher Art, oder Lösungen gewisser Gase in Wasser, welche geeignet sind, auf die Oberfläche des Körpers eine schwache Reizwirkung ohne gleichzeitige Schädigung der Haut auszuüben. Den hauptsächlichsten Indikationskreis bilden die auf harnsaurer Diathese beruhenden und andere Stoffwechselleiden, ferner manche Herzleiden, Neurasthenie, Frauenleiden und eine Reihe von Hautkrankheiten.

Geschichtliches. Die ersten Überlieferungen über den Gebrauch von Bädern stammen aus den frühesten Perioden der Legende und Geschichtsschreibung; die ersten sicheren Nachrichten darüber verdanken wir indessen erst den Ägyptern, bei denen uns das Baden als ein ritueller Akt entgegentritt. Wie so mancher andere Kultus gelangte auch der Gebrauch des Badens aus Ägypten zu den Völkern des

klassischen Altertums, doch wurde das Baden hier bald aus der regellosen Anwendung zu einer Art Therapie erhoben, deren man sich in ähnlicher Weise wie noch heute zur Vorbeugung und Heilung von Krankheiten wie zur Abhärtung und Stärkung des Körpers bediente. Neben den gewöhnlichen Wasserbädern wurden auch bald Mineralquellen benutzt, die man in sog. Asklepieien, Gymnasien und Palästren verwendete. In derselben Weise übertrug sich der Badegebrauch auf die Römer, die später ebenso wie die heutigen Patienten nach gewissen Badeorten reisten, um bei den dortigen berühmten Quellen Heilung zu suchen. Der beliebteste Badeort war Bajä bei Cumä in der Nähe des Meeres, wo es heiße Schwefelquellen gab. Warme und kalte Quellen, wo sie auch immer in dem großen Römerreiche gefunden wurden, erregten stets Aufmerksamkeit und dienten in zahllosen Fällen zur Errichtung mehr oder minder großer Badeanlagen, deren Trümmer noch heute auch an zahlreichen Orten Deutschlands die einstige Pracht und Größe verraten. Aus dem Gebrauche der Römer, vom kalten Bade ins lauwarme und ins Schwitzbad, von dort zurück ins heiße, lauwarme und kalte Bad zu gehen, entstanden folgende wesentlichen Teile eines Bades, die auch ungefähr den heutigen „römisch-irischen“ Bädern entsprechen, weshalb auf eine besondere Beschreibung solcher modernen Anlagen hier verzichtet werden kann:

a) Das Apodyterium, das Aus- und Ankleidezimmer mit Nebenräumen zum Salben.

b) Das Frigidarium oder Kaltbad mit großem Becken (Piscina).

c) Das Tepidarium, ein warmes Luftbad mit hohlem Boden.

d) Das Caldarium oder heiße Bad mit mehreren verschieden heißen Schwitzzimmern.

e) Das Hypocaustum, die Anlage zur Heißluftheizung.

f) Solia (Einzelbäder).

Die eigentliche Therapie der Bäder war eine prophylaktische; in ihr spielten Reibungen und Leibesübungen die hervorragendste Rolle. Auch Sonnenbäder kamen in Gebrauch, u. zw. bei Kräfteverfall, ödematischen Geschwülsten, Fettleibigkeit und anderen Übeln. Später versank der Gebrauch des Badens in Üppigkeit; mit dem Zusammenbruch des römischen Reiches verfielen endlich auch die Bäder, und im Mittelalter geriet das Baden in Vergessenheit bzw. sogar in Verpönung. Erst durch die berühmten Ärzte des 15. oder 16. Jahrhunderts, wie PARACELsus, ESCHENREUTER, THURNEISSER, SOMMER u. a., kam es wieder in Aufnahme, eine eigentliche balneologische Wissenschaft begann sich aber erst herauszubilden, nachdem die Chemie die tatsächlichen Bestandteile der Quellen ermittelt hatte. Die Riesenfortschritte, welche die Chemie im 19. Jahrhundert zu verzeichnen hat, sind auf die Entwicklung der Bäder und Kurorte von größtem Einfluß gewesen, und die Balneotherapie bildete sich bald zu einer besonderen Wissenschaft heraus, der an dieser Stelle indessen nur hinsichtlich ihrer präparativen Seite nähergetreten werden kann.

Unter den natürlichen Bädern nehmen den ersten Rang die Kochsalzquellen ein. Die bekanntesten dieser Quellen sind die von Wiesbaden, Baden-Baden, Soden, Krankenheil bei Tölz, Kissingen, Cannstatt, Dürkheim, Homburg, Münster am Stein, Kreuznach u. a., sowie die starken Solen von Nauheim, Oynhausen, Suderode, Reichenhall, Berchtesgaden, Hall, Ischl, Gmunden, Cösen, Salzgungen u. v. a. Unter dem Namen Solen versteht man Kochsalzquellen, welche mehr als 1,5% Chlornatrium enthalten. Das Hauptindikationsgebiet der Kochsalzquellen liegt bei den rheumatischen, skrofulösen und Stoffwechselleiden. Die Schwefelbäder, so genannt wegen ihres Gehalts an Schwefelalkaliverbindungen

bzw. freiem Schwefelwasserstoff, dienen als gute Hilfsmittel bei Syphilis, ferner bei rheumatischen Leiden, Hautkrankheiten, chronischen Metallvergiftungen u. s. w. Hierher gehören die Schwefelbäder von Aachen, Herkulesbad (Mehadia), Aix les Bains, Baden bei Wien, Baden in der Schweiz, Weilbach in Nassau u. v. a.

Die künstlichen Bäder, welche hier hauptsächlich in Betracht kommen, kann man einteilen in solche mit medikamentösen Zusätzen und in Gasbäder. Zu den erstgenannten gehören die Mineralbäder, die aromatischen und Pflanzenextraktbäder, die Moorbäder und die Schlamm-bäder; zu den Gasbädern gehören die Kohlensäure-, Sauerstoff- und Radiumbäder.

1. Mineralbäder.

a) Salzbäder. Künstliche Badesalze sind beispielsweise nach E. DIETERICH die folgenden, auf wasserfreie Salze berechnet: Clemenshall: Natriumchlorid 945, Magnesiumchlorid 25, Calciumchlorid 5, Natriumbromid 5, gefälltes Calciumsulfat 20.

Friedrichshall: Natriumchlorid 377, Natriumbromid 3, Kaliumchlorid 50, Calciumchlorid 190, Magnesiumchlorid 370, gefälltes Calciumsulfat 10.

Hallein: Natriumchlorid 693, Magnesiumchlorid 270, Natriumbromid 4,2, gefälltes Calciumsulfat 10, Natriumsulfat 22,8.

Kreuznach: Natriumchlorid 63, Kaliumchlorid 75, Calciumchlorid 750, Magnesiumchlorid 110, Natriumbromid 2.

Moorsalz (Moorbädersatz): Ferrosulfat 900, gefälltes Calciumsulfat 20, Magnesiumsulfat 20, Natriumsulfat 40, Ammoniumsulfat 20.

Reichenhall: Kaliumchlorid 60, Magnesiumchlorid 720, Lithiumchlorid 1,5, Natriumchlorid 140, Natriumbromid 8,5, Magnesiumsulfat 70.

Seesalz: Natriumchlorid 800, Magnesiumchlorid 110, Calciumchlorid 20, Kaliumbromid 3, Kaliumjodid 2, Magnesiumsulfat 65.

Sulz: Natriumchlorid 938, Magnesiumchlorid 110, Calciumchlorid 5,5, Natriumbromid 6,5, gefälltes Calciumsulfat 25.

Zur Herstellung von Solbädern bedient man sich teils der natürlichen Sol-salze von Kreuznach, Münster a. St., Staßfurt, Soden, Königsdorf-Jaslrzemb, Witte-kind, Rehne, Kolberg u. s. w. oder von Seesalz, teils künstlicher Salzgemische. Von diesen verwendet man drei Arten, nämlich neutrale, bestehend aus 400 Kochsalz und 100 Magnesiumchlorid, ferner alkalische, bestehend aus 500 Kochsalz und 250 Krystallsoda, und kohlensaure, bestehend aus 400 Kochsalz, 300 Natrium-bicarbonat und 300 Salzsäure. Auf ein Bad werden in der Regel $\frac{1}{2}$ –2 kg Salz verwendet.

Eine große Rolle spielten früher und spielen zum Teil noch jetzt die

b) Eisenbäder (Stahlbäder). Zu ihrer Herstellung bediente man sich des Eisenvitriols wie der sog. Stahlkugeln, welche aus einem Gemisch von Eisenfeil-spänen mit Wasser hergestellt werden. Jetzt löst man zur Bereitung eines Eisen-bades 100 g Eisenweinstein in 900 T. Wasser und filtriert die Lösung vor dem Gebrauch. Zur Bereitung eines Eisenbades dient auch ein Zusatz zum Bade von 30–60 g Eisenvitriol und 120 g gereinigter Pottasche oder von 30 g Eisenvitriol, 60 g Kochsalz und 20 g Natriumbicarbonat. Die Stahlbäder sind nach KOBERT bei Chlorose, wogegen sie vorzugsweise verwendet werden, von zweifelhaftem Werte, da neutrale Salze in nicht ätzender Form weder resorbiert werden, noch irgendwie spezifisch auf die Haut wirken, falls sie so verdünnt sind, wie in den meisten Stahlbrunnen. In guten Eisenmoorbädern dagegen wirkt der neben freier Schwefel-

säure reichlich vorhandene Eisenvitriol neben anderen Substanzen als Adstringens und als Hautreiz, aber keineswegs das Eisen als solches resorptiv.

c) Schwefelbäder bereitet man durch Auflösen von 50 g Schwefelkalium in 1000 g Wasser, Filtrieren und Zusetzen von 50 g Eau de Cologne. An Stelle von Schwefelkalium kann man auch Schwefelcalcium und unterschwefligsaures Natrium verwenden. Ein Zusatz von Säure zu Schwefelbädern ist medizinisch zwecklos und überdies durch Steigerung des Schwefelwasserstoffgeruchs nicht rationell. Ein Schwefelbad wird aus 250 g Schmierseife, 50 g Glycerin und 25 g Schwefelkalium bereitet. Moderne Präparate zur Herstellung von Schwefelbädern sind u. a.: Thilaven, eine Lösung von Linalylacetatthiozonid und Alkalithiozonat mit einem Gesamtschwefelgehalt von 5%, ferner Thiopinol, ein Präparat aus Schwefelalkali und Nadelholzölen, Thiorubrol, ein dickflüssiges, rotes Öl, welches aus sulfuriertem Öl mit Zusatz von Phloxin und Kochsalz besteht. Bain de Barège, aus 60 g Schwefelnatrium, 60 g Kochsalz und 30 g Natriumcarbonat bestehend. Die künstlichen Schwefelbäder wurden von KLOPSTOCK zur Behandlung von Rheumatismus und Nervenleiden empfohlen. Auf Grund von Tierversuchen verwendet sie DIESING (Münch. med. Wochensch. 1908, 40) in Verbindung mit Quecksilberkuren zur Behandlung der Syphilis (vgl. auch D. R. P. 149826 und 249757 der Chemischen Fabrik VECHELDE und F. P. 336278 von MATZKA).

d) Quecksilberbäder (Sublimatbäder) müssen in Holzwannen verabreicht werden. Sie dienen bei ausgedehnter Hautsyphilis und als Ersatz der Schmierkur bei Säuglingen mit Pemphigus. Die Dosis Sublimat beträgt für ein Kinderbad 0,5–2,5, für ein Bad für Erwachsene 5–10 g.

e) Jodbäder. Hierzu dient eine Lösung von 5 g Jod, 10 g Jodkalium und 500 g Kochsalz in Wasser. Man verwendet Holzwannen. In einem Jod-Brom-Schwefelbad (Aachener Bad) setzt man dem Bade zunächst eine Lösung von 2 g Bromkalium, 2 g Jodkalium, 50 g Schwefelkalium, 30 g Kaliumsulfat, 50 g Natriumsulfat, 100 g Natriumbicarbonat und 500 g Kochsalz hinzu und fügt dann 100 g Salzsäure von 1,165 spez. Gew. bei.

f) Chlorkalkbäder werden mit 250 g Chlorkalk bereitet.

g) Alaunbäder enthalten 250 g Alaun.

h) Sodabäder, mit 500 g Krystallsoda.

2. Aromatische und Pflanzenextraktbäder.

Zur Herstellung derartiger Bäder verwendet man allerlei aromatische Kräuter, so besonders die sog. Species aromaticae pro balneo, bestehend aus Pfefferminz, Quendel, Thymian, Lavendel, Gewürznelken und Kubeben. Ferner benutzt man nach KOBERT besonders Kalmuswurzel, Kamillen, Feldkümmel, Krauseminze, Pfefferminze, Lavendel, Majoran, Melisse, Salbei, Schafgarbe, Fichtennadeln, von denen man 250–1000 g zu einem Vollbade braucht, während für ein Kinderbad 50–150–250 g genügen. Man packt die Kräuter in ein Säckchen, bindet dieses zu, brüht sie so mit etwa 4 l kochendem Wasser ab und setzt dieses dem Badewasser zu. Bequemer ist es, die wirksamen Substanzen dem Badewasser in reiner Form zuzusetzen. Solche Stoffe sind beispielsweise Terpentinöl, Latschenkieferöl, Fichtennadelextrakt (100–250 g) und Tannzapfenextrakt, Kalmustinktur, Arnicatinktur, Eau de Cologne u. s. w. Die Wirkung solcher Bäder ist zunächst eine lokale, indessen kann man durch Verbesserung der Blutzirkulation in einer atrophischen, blassen Haut allmählich das Allgemeinbefinden wesentlich verbessern. Die Fichtennadelextraktbäder werden in der Regel mit einem Zusatze von Latschenkieferöl oder

Wachholderholzöl bereitet. Ein Fichtennadelspezialpräparat führt den Namen Silvana, ein anderes die Bezeichnung Lacpinin; aus Kiefernadeln wird ein Badepräparat namens Pinoxic bereitet.

Hierher gehören auch die Senfbäder, aus 100–250 g Senfpulver auf ein Bad bestehend, ferner die Ameisenbäder, die man früher aus Ameisen bereitete, jetzt aber mit Ameisensäure, dann die adstringierenden Bäder, mit Abkochungen von Eichen-, Ulmen-, Weidenrinde, Campecheholz, Walnußblättern u. s. w. Ein Tanninbad wird aus 50 g Gerbsäure, 0,5 g Sassafrasöl und 200 g verdünntem Weingeist hergestellt. Seifenbäder dienen zur Vorbereitung der Haut bei Kuren gegen Scabies und Syphilis und sind auch bei Skrofulose im Gebrauch. Zu ihrer Herstellung löst man in einem Bade 2 kg Seifenspirit und 50 g Eau de Cologne, oder man löst 250 g Hausseife in 500 g destilliertem Wasser und 500 g Weingeist und gibt die Lösung, mit 10 g Lavendelöl parfümiert, dem Bade zu. Es kommen auch Quellsalzseifen in den Handel, so die Krankenheiler Jodsodaschwefelseife, die Kreuznacher Jodbromseife, die Wiesbadener Kochbrunnenseife u. a. Eine Masse zur Herstellung von aromatischen Bädern betrifft das ZUCKERSCHE A. P. 875764.

Ferner kommen auch Bäderzusätze in Tablettenform in Gebrauch. Zur Darstellung solcher Tabletten mischt man 250 g Borax mit 260 g gepulverter medizinischer Seife, 29 g Bergamottöl, 10 g Neroliöl, 0,5 g Petitgrainöl, 2 g Origanumöl, 2 g Rosmarinöl und einigen Tropfen Rosenöl und formt daraus Tabletten.

3. Moorbäder und Schlamm-bäder.

Das Moor entsteht durch das Vermodern von Pflanzen bei Luftabschluß, aber in steter Berührung mit etwas Feuchtigkeit. Moore, welche medizinisch verwendet werden, finden sich in Franzensbad, Reinerz, Gunzendorf, Sülze, Polzin und an vielen anderen Orten. So, wie es gegraben wird, ist das Moor für Badezwecke nicht verwendbar; es bedarf einer Vorbereitung durch einen Verwitterungsprozeß behufs Umwandlung gewisser unlöslicher Substanzen in lösliche, worauf es gemahlen, mit Wasser zu einem Brei angerührt und so dem Bade zugesetzt wird. Als wirksame Substanzen enthalten die Moorbäder Ameisensäure, Humussäuren, Essigsäure, Harzsäuren und andere organische Verbindungen. Sie sind daher in Holzwannen zu verabfolgen. Ihre Wirksamkeit beruht auf dem Reize, der auf die Haut und die darunter liegenden Gewebe ausgeübt wird. Sie wirken resorbierend und sind besonders bei Rheumatismus und Stoffwechselerkrankungen angezeigt. Als von besonders günstiger Wirkung wird das Eisenmoor betrachtet, das dadurch zu stande kommt, daß Wasserläufe, welche das Moor durchziehen, dort ihren Eisengehalt absetzen. Der Badeschlamm, welcher zu den sog. Schlamm-bädern dient, stammt aus Ablagerungen im Meer, in Quellen, Flüssen oder Seen. Besonders wirksamen Schlamm produzieren die südrussischen Salzseen, welche man Limane nennt, und deren Schlamm an der Sonne getrocknet wird, bis er die Temperatur von ca. 50° erreicht hat. Eine andere Art Badeschlamm ist der Fango, ein den heißen Quellen von Battaglia entstammendes Produkt. Er stellt eine graubraune, schmierige, fast geruchlose Masse dar, welche ca. 50 % Feuchtigkeit, 8,17 % organische Substanzen und 41,25 % Glührückstand enthält, dessen Analyse nichts Bemerkenswertes darbietet. Die wirksamen Bestandteile sind wahrscheinlich flüchtiger Natur, auch spielt die physikalische Beschaffenheit der Schlamm-bäder hinsichtlich ihrer Wirksamkeit wahrscheinlich eine Rolle. Endlich gehören hierher auch die reizmindernden oder einhüllenden Bäder, die mit Stoffen, wie Agar-Agar, Gelatine,

Malz, Stärke oder Kleie u. s. w. bereitet und bei ausgedehntem Wundsein, Pemphigus, Verbrühungen u. s. w. verwendet werden.

4. Gasbäder.

1. Kohlensäurebäder. Unter den Gasbädern nehmen die Kohlensäurebäder die erste Stelle ein. Ihre Wirkung beruht auf einer Reizung des peripherischen Nervensystems, verbunden mit einer schwachen Erhöhung des Blutdrucks. Sie sind vor allem angezeigt bei leichten Herz- und Gefäßerkrankungen, Anämie und Chlorose, Skrofeln, Neurasthenie, Erschöpfungszuständen und ähnlichen Leiden. Die Herstellung der Kohlensäurebäder geschieht auf zweierlei Art. Man imprägniert entweder das Wasser unter Druck mit Kohlensäure in besonderen Apparaten und läßt das fertige kohlensaure Wasser in die Wanne fließen, oder das Bad wird unmittelbar vor dem Gebrauche, bzw. während des Gebrauches mit kohlensäureerzeugenden Substanzen versehen. Dies sind die sog. Kontaktbäder.

In ihrer einfachsten Form werden diese Bäder in der Weise zubereitet, daß man 500–1000 g Natriumbicarbonat im Badewasser auflöst und dann langsam Weinsäure, Salzsäure oder Essigsäure und Chlorcalcium hinzugibt. Bei den QUAGLIOschen Natriumcarbonat-Salzsäurebädern erfolgt der Salzsäurezufluß selbsttätig unter der Oberfläche des Wassers. Zur Vermeidung konz. Lösungen an einzelnen Stellen des Bades gibt neuerdings die Firma QUAGLIO nach *D. R. P.* 212184 einzelne oder sämtliche Komponenten in Form beweglicher Körper (Kugeln, Walzen, Eier u. s. w.) hinzu. Die SANDOWschen Bäder bestehen in Auflösungen von Natriumbicarbonat, denen Natriumbisulfat in Platten beigegeben wird, die man an beliebige Körperteile legen kann, welche man der Kohlensäure besonders aussetzen will. SANDOW bringt auch kohlensaure Solbäder und kohlensaure Schwefelbäder in den Handel. Die ZUCKERSchen Kohlensäurebäder bestehen nach einem patentierten Verfahren aus Ameisensäure und Natriumbicarbonat in Kissen. Sie sind regulierbar und gestatten dem Badenden, vermittels der Kissen die Einwirkung auf einzelne leidende Körperteile beliebig zu verstärken. Nach dem System ZUCKER werden hergestellt: einfache Kohlensäurebäder, kohlensaure Stahlbäder, Kohlensäurebäder mit Fichtennadelextrakt, bzw. mit Stahl und Fichtennadelextrakt, mit Heublumen und kohlensaure Solbäder. Bei den ELBSchen Kohlensäurebädern wird das kohlensaure Salz in einer porösen oder fein perforierten, schmiegsamen Umhüllung in das Wasser gebracht, während die Säure dem Bade unmittelbar zugefügt wird (*D. R. P.* 187948). Neuerdings (*D. R. P.* 187948) wird das kohlensaure Salz dem Badewasser unmittelbar, die Säure dagegen, falls sie fest ist, in Pulverform, falls sie flüssig ist, nach vorhergehender Aufsaugung durch ein geeignetes Mittel in einer porösen oder perforierten schmiegsamen Umhüllung dem Badewasser zugefügt. Es können auch das kohlensaure Salz und die pulverförmige Säure gemeinsam in jene Umhüllung gebracht werden. Um das rasche Entweichen der Kohlensäure zu verhindern, setzt SARASON (*D. R. P.* 206508) dem Wasser Leim, Eiweißstoffe, Gummi oder Dextrin zu, nach einem andern *D. R. P.* 214174 Saponin. Nach *D. R. P.* 198866 von W. MATZKA werden die aus kohlensauren Alkalien Kohlensäure entwickelnden Salze (Natriumbisulfat u. s. w.) in der Gestalt von Tabletten, Würfeln u. s. w. mit einer Isolierschicht aus Paraffin od. dgl. derart versehen, daß sie dadurch von den Wandungen der Wanne isoliert werden. Neuerdings werden nach *D. R. P.* 205138 Tabletten hergestellt, die nebeneinander das saure Salz wie das Bicarbonat enthalten. — Ernal sind Kohlensäurebäder, die in einem durchlöcherten Zylinder die Säure in fester Form enthalten, während sich das Carbonat nebst den medikamentösen Zusätzen in dem

übrigen Innenraum der Dose befindet. Brausan-Kohlensäurebäder enthalten zugleich Borax, bzw. Borsäure. Zeo-Bäder sind Kohlensäurebäder, welche Natriumcarbonat und in Essigsäure gelöstes Chlorcalcium enthalten sollen.

2. Die Sauerstoffbäder bewirken im Gegensatz zu den Kohlensäurebädern keine Erweiterung der Hautkapillaren. Sie setzen den Blutdruck herab, wirken ebenfalls beruhigend auf das Nervensystem und üben auch eine gute Wirkung bei Kreislaufstörungen aus. Zur Bereitung von Sauerstoffbädern diene zuerst das Verfahren von SARASON, wonach im Badewasser Natriumperborat gelöst und dann als Katalysator Manganborat oder nach einem verbesserten Verfahren kolloidales Mangan-dioxyd hinzugesetzt wird, indem man es über die ganze Wasserfläche verteilt. Die SARASONSchen Sauerstoffbäder bringt die Firma ELKAN ERBEN in Berlin unter dem Namen Ozetbäder in den Handel. Mit dem Namen Conoxbäder werden stark moussierende Sauerstoffbäder der CONTINENTAL OXYGEN CO. bezeichnet. Nach *D. R. P.* 235462 von ELB in Dresden werden in Wasser lösliche, aber schwer benetzbare Katalysatoren in porösen Umhüllungen in das Badewasser gebracht, wodurch die Benetzung und damit die Sauerstoffentwicklung beschleunigt wird. Bei den Bioxbädern (DR. ZUCKERS fein perlenden Sauerstoffbädern) ist der Katalysator wie bei den ZUCKERSchen Kohlensäurebädern in Kissen eingebettet. Das Verfahren von L. ELKAN (*D. R. P.* 185331) beruht auf der Verwendung von schwer löslichem Manganborat als Katalysator. Nach einem *Zus. P.* 245702 kann man an Stelle von Manganborat jeden beliebigen Katalysator verwenden, wenn man außer diesem ein schwerlösliches oder unlösliches Pulver, z. B. Kieselsäure, Gips, Aluminiumoxyd, Wismutsubnitrat, Calciumborat, Kieselgur, Eisencarbonat u. dgl. benutzt. Nach *D. R. P.* 248893 von DR. FRITZ BRÄUNLICH werden Persalz- oder Peroxydlösungen in der für Bäder üblichen Konzentration zunächst durch eine organische Säure, insbesondere Ameisensäure, neutralisiert. Die zur vollständigen Zersetzung der auf diese Weise gebildeten Wasserstoffsuperoxydlösung erforderliche Kaliumpermanganat- und Säuremenge ergibt sich aus der Gleichung:



Die Stoffe werden dem Badewasser in obigem Verhältnis in fester Form zugefügt. Beispielsweise werden 100 g Natriumperborat in Wasser gelöst und die Lösung mit 120 g Ameisensäure von 25 % neutralisiert. Zu ihrer Zersetzung werden 25 g Kaliumpermanganat, die mit 80 g trockenem Natriumbisulfat gemischt und zu Tabletten komprimiert sind, in die leichtbewegte Perboratlösung eingetragen. Dabei tritt glatte und erschöpfende Sauerstoffentwicklung ein. Um einen hohen Übersättigungsgrad des Wassers an Sauerstoff zu erzielen, setzt man dem Wasser nach *D. R. P.* 235619 von L. ELKAN ERBEN 75–80 g Tannin hinzu. Als gute Katalysatoren haben sich Blut, Hefe und Fibrin erwiesen, die nach *D. R. P.* 237814 von MAX ELB in zweckmäßiger Weise durch Hämoglobin des Handels ersetzt werden, wobei das Wasser sein klares Aussehen behält. Dem gleichen Zwecke dient auch das Hepin, eine Leberkatalase der BEHRING-WERKE in Marburg, mit deren Hilfe die Hepin-Sauerstoffbäder dargestellt werden, bei denen der Sauerstoff aus Wasserstoffperoxydlösung erzeugt wird. Auch A. STEPHAN (*Ap. Z.* 1912. Nr. 79) empfiehlt die Herstellung von Sauerstoffbädern mit technischer Wasserstoffsuperoxydlösung und gibt dazu eine Vorschrift. Als Katalysator benutzt er Hämatogen, bzw. Manganborat. Endlich erzielt MAX ELB nach *D. R. P.* 244783 klar bleibende Sauerstoffbäder durch Benutzung organischer Mangansalze als Katalysatoren bei Gegenwart von organischen Säuren.

Eine bemerkenswerte Stellung in der Balneotherapie nehmen endlich

3. die Radiumbäder ein. Die Forschungen über die Radioaktivität vieler Quellen ließen die Ursachen für ihre Wirksamkeit in neuem Lichte erscheinen und führten auch zu Versuchen zur Erzeugung radioaktiver Wasser für Bade- und Trinkzwecke auf künstlichem Wege. Man benutzt hierzu nicht das Radium, sondern die vom Radium erzeugte gasförmige, radioaktive Emanation (s. a. Radioaktivität). Die RADIUM-ZENTRALE in Berlin führt u. a. Radium-Badekapseln ein, die zur Herstellung wohlriechender, radioaktiver Sauerstoffbäder dienen, ferner Radium-Schlamm und Radiozon-Kompressen. Ferner sind zu erwähnen die Aqua Radiogeni pro balneo der CHARLOTTENBURGER RADIOGEN-GESELLSCHAFT mit 5000 Mache-Einheiten in 100 *ccm*, die Emanosol-Badetafeln der *M. L. B.*, ein Gemisch von Soda, Kochsalz und Radiumsalz, dann die Radium-Keil-Bade-tabletten, welche kochsalzhaltig sind und p. dosi 2000 Mache-Einheiten enthalten, endlich das Radiosolbad, welches zugleich Kohlensäure entwickelt.

Andere Arten von Bädern sind die bereits oben beschriebenen Dampfbäder, die in der einfachsten Weise in Kästen vorgenommen werden, aus denen der Kopf herausragt; die Kästen werden während des Badens mit strömendem Dampf erfüllt. Ferner die Sonnenbäder, bei denen sich der Patient in einem vor Zugluft geschützten Raume nicht oder nur wenig bekleidet unter wechselnden Stellungen 5 Minuten bis 1 Stunde dem direkten Sonnenlichte aussetzt. Eine Verbindung der Wirkung von Luft und Sonne bezweckt das Luftlichtbad, bei welchem sich der Patient unter gymnastischen Übungen der Luft aussetzt. Elektrische Lichtbäder sind Kastenbäder wie die Dampfbäder, in denen eine hohe Temperatur durch elektrische Glühlampen erzeugt wird, oft unter Zuhilfenahme von Bestrahlung durch Bogenlicht. Bei jeder Art der Lichttherapie wird der Stoffwechsel angeregt, weshalb diese Bäder vorzugsweise bei Stoffwechselleiden, aber auch bei Rheumatismus angezeigt sind.

Bei den Sandbädern, die besonders bei Gicht und Rheumatismus verwendet werden, wird der leidende Körperteil 15–20 *cm* mit 45–50° warmem Sande bedeckt.

Hinsichtlich der Quantität des Bades unterscheidet man Vollbäder zu 200 bis 250 *l*, Halbbäder zu 120–150 *l*, Sitzbäder zu 30–40 *l*, Fußbäder zu 10 *l* Wasser

Die Dauer des Bades beträgt 5–20 Min., in seltenen Fällen, so bei Decubitus, Verbrennungen u. s. w. auch mehrere Stunden bis Tage. Siedler.

Bakelit ist ein von L. H. BAEKELAND in Yonkers N. Y. erfundenes, durch Kondensation von Formaldehyd bzw. formaldehydabspaltenden Substanzen und Phenolen hergestelltes und unter geschütztem Namen seit dem Jahre 1909 auf den Markt gebrachtes Kunstharz (BAKELIT-GESELLSCHAFT M. B. H. Berlin).

Auf Kunstharze im allgemeinen und die geschichtliche Entwicklung des Gegenstandes wird im gesonderten Kapitel „Kunstharze“ näher eingegangen werden.

Bakelit ist das erste dieser Produkte, welches sich Eingang in die Technik verschaffen konnte, da das Problem der Kunstharze, soweit es überhaupt schon bestand, erst durch die geniale Bearbeitung von seiten BAEKELANDS eine in jeder Richtung befriedigende Lösung fand. Auch sind durch die Arbeiten BAEKELANDS dem „Kunstharz“ Anwendungsgebiete erschlossen worden, an die früher überhaupt niemand gedacht hatte.

Gleichzeitig mit Bakelit wurde von H. LEBACH ein ähnliches Produkt „Resinit“ erfunden und von der Firma KNOLL & CO., Ludwigshafen, in den Handel gebracht,

das, da es dem Bakelit in vieler Beziehung ähnlich ist, an dieser Stelle mit Erwähnung finden soll.

BAEKELAND wendet zur Kondensation der Phenole und des Formaldehyds eine Kontaksubstanz an und beschleunigt damit gegenüber dem Verfahren von STORY (*D. R. P.* 173990) die Reaktion ganz beträchtlich. Im Gegensatz zu anderen älteren bekannten Verfahren vermeidet er aber Säuren, welche die Reaktion in anderem Sinne leiten (*BLUMER, D. R. P.* 172877; *Bayer, D. R. P.* 201261, Erzeugung löslich bleibender Schellackersatzmittel) oder unregulierbar machen und eine technische Ausführbarkeit nicht oder nur unter Zuhilfenahme von Lösungsmitteln in umständlicher Weise ermöglichen (*SMITH, D. R. P.* 112685; *LUFT, D. R. P.* 140552). BAEKELAND vermeidet auch die Lösungsmittel. Er arbeitet mit Basen oder mit Salzen, welche sich bei der Hydrolysierung in eine schwache Säure und eine starke Base spalten, und verwendet z. B. die Carbonate von Ammoniak, Kalium und Natrium, Kalium- und Natriumbicarbonat, Trinatriumphosphat, Borax, Kaliumcyanid, Natriumsilicat, Seife, schwefligsaures Natrium, Hydroxyde der Alkalimetalle, Ammoniak, Hydroxylamin, organische Amine, Pyridin, Carbamid und andere Amide schwacher Säuren. Diese Basen werden in mäßigen Quantitäten – weniger als $\frac{1}{5}$ der Menge, die nötig wäre, um das Phenol in Phenolat zu verwandeln – angewendet. Nur geringe Mengen von Basen geben technisch wertvolle Produkte.

Darstellung: Nach dem *E. P.* 21566 [1908] (*D. P. a. B.* 51705, *A. P.* 942809) werden beispielsweise auf 50 *Gew.-T.* Phenol und 30–70 *Gew.-T.* Formaldehyd des Handels 1–10 *Gew.-T.* gewöhnliches wässriges Ammoniak mit 10–18% Ammoniakgehalt verwendet. Bei der Ausführung des Prozesses werden die Ingredienzien in einem geeigneten Gefäß zusammengebracht. Wenn die Base stark und die Menge derselben relativ groß ist, kann die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur beginnen und wird gewöhnlich durch eine Trennung der flüssigen Mischung in zwei übereinandergeschichtete Lagen angezeigt, d. h. eine wässrige Schicht, die aus dem abgetrennten Wasser besteht und einige wasserlösliche Substanzen enthält, und eine ölige Schicht, welche die Anfangskondensationsprodukte enthält. Die Reaktion wird durch Hitze vervollständigt, u. zw. kann das Erhitzen in einem geschlossenen oder in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß geschehen, damit Verluste von flüchtigen Substanzen vermieden werden. Der Fortschritt der Reaktion kann an der steigenden Viskosität der öligen Flüssigkeit verfolgt werden. Das Erhitzen wird unterbrochen, wenn eine für den bestimmten Zweck geeignete Konsistenz erreicht ist. Durch Vervollständigung der Reaktion erzielt man ein mehr oder weniger viskoses, elastisches oder halbfestes Produkt, welches für gewisse Verwendungsarten der oben erwähnten öligen Flüssigkeit vorgezogen werden kann. Es ist nicht nötig, die ölige Flüssigkeit von der darüber stehenden wässrigen Schicht zu trennen, sondern man kann das Ganze der weiteren Eindampfung unterwerfen, sogar bis zu dem Punkte, wo die Masse elastisch, halbfest oder bei gewöhnlicher Temperatur sogar fest wird, aber noch schmelzbar und in Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aceton löslich bleibt.

Nach den Feststellungen BAEKELANDS existiert das Bakelit in drei verschiedenen Stufen der Kondensation:

1. Ein Kondensationsanfangsprodukt, Produkt A genannt, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, zähflüssig oder auch fest und spröde sein kann. Es ist farblos bis gelb gefärbt und löst sich in Alkohol, Aceton, Phenol, Glycerin sowie in Natronlauge. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt das feste Material und erstarrt wieder in der Kälte zu einem Produkt, das noch löslich ist.

2. Ein Kondensationszwischenprodukt, Produkt B genannt, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest und spröde ist. Es ist unlöslich, kann aber in Aceton, Phenol oder Terpeneol quellen, ohne ganz in Lösung zu gehen. Das Produkt B ist nicht mehr schmelzbar wie A, erweicht aber beim Erhitzen und wird elastisch und gummiartig. Beim Abkühlen wird es wieder hart und spröde. Obgleich es unschmelzbar ist, läßt es sich unter Druck in einer heißen Form zu einer homogenen Masse zusammenschweißen, die durch zweckmäßige Anwendung von Hitze weiter gehärtet werden kann.

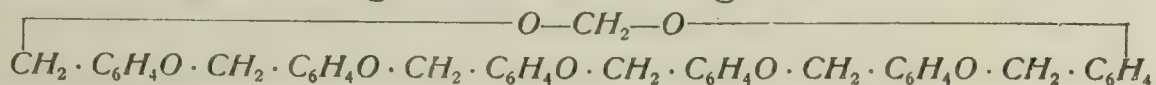
3. Ein Kondensationsendprodukt, C genannt, welches unschmelzbar und unlöslich in allen, auch alkalischen, Lösungsmitteln ist.

Alle Spielarten von A werden, wenn sie lange genug unter den richtigen Verhältnissen erhitzt werden, in B und schließlich in C verwandelt.

Die Theorie des Bakelitprozesses ist nach BAEKELAND (*Chem. Ztg.* **1909**, 317) die folgende:

Stufe A. Bildung eines teilweisen Anhydrides eines Phenolalkohols und Methylglykols, das noch Hydroxylgruppen enthält, welche Natron binden können.

Stufe B. Bildung eines höheren Anhydrides durch die Ausscheidung von Wasser. Dieses höhere Anhydrid scheint keine Hydroxylgruppen mehr zu enthalten, kann aber noch beim Hinzufügen von Natron alkalische Verbindungen bilden. BAEKELAND schlägt bis zur genaueren Feststellung die Formel vor:



Stufe C. Polymerisation des B-Produktes, wodurch größere chemische Inaktivität und Verschwinden der aktiven Endglieder des Moleküls bedingt werden.

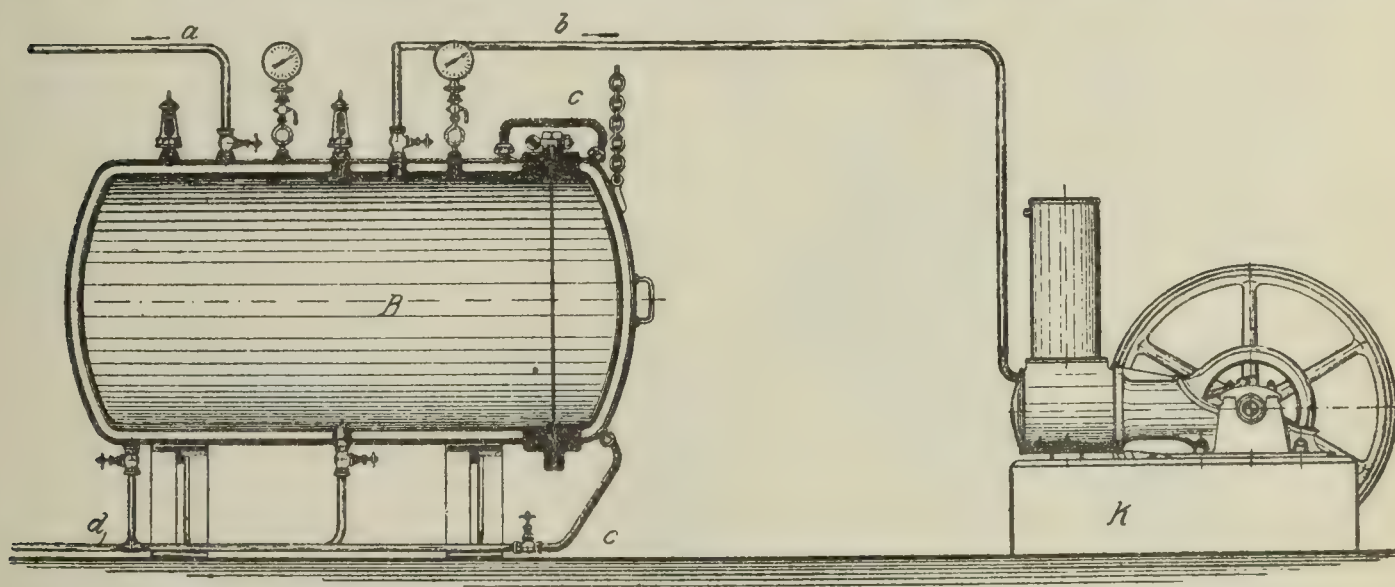


Abb. 70.

a Heißdampf; *b* Preßluft; *c* Dampfschlauch; *d* Kondenswasserabfluß; *B* Bakelisorator; *K* Kompressor.

Bakelit in seiner einfachsten Form ist hiernach also als ein polymerisiertes Oxybenzylmethylen glykolanhydrid anzusprechen, für welches die Formel $n(C_{43}H_{38}O_7)$ wahrscheinlich ist.

Überall, wo Bakelit zur Verwendung kommt, erstrebt man in letzter Linie die Bildung des Endproduktes C. Dieses ist in reinem Zustand eine fast farblose bis hellgelbe, geruchlose, stark lichtbrechende, durchsichtige, wasserklare oder weiße, elfenbeinartige, harte, durch den Fingernagel nicht ritzbare Masse, D 1,25, die sich auch beliebig färben läßt. Bakelit leitet Wärme und Elektrizität nicht und stellt einen hervorragenden Isolator für diese dar. Gegen mechanische Beanspruchung wie Druck, Schlag und Stoß und gegen Wärme ist es außerordentlich widerstandsfähig. Es kann, ohne zu schmelzen und Zersetzung zu erleiden, bis zu 300° erhitzt werden, darüber hinaus tritt Verkohlung, jedoch kaum Verbrennung ein. Es läßt sich auf der Drehbank gut verarbeiten, bohren, sägen und fräsen. Gegen den Einfluß von Feuchtigkeit, verdünnten Säuren und Alkalien ist Bakelit unempfindlich. Nur von heißer konz. Schwefelsäure und Salpetersäure wird es angegriffen.

Variationen des Verhältnisses der Ausgangsmaterialien sowie der Kondensationsmittel gestatten, die Produkte verschiedenen technischen Zwecken besonders anzupassen.

Infolge der oben genannten Eigenschaften hat Bakelit vor Hartgummi, Galalith, Schellack, Celluloid etc. eine Reihe von Vorzügen.

Die Überführung von Bakelit A oder B in Bakelit C durch Wärme erfolgt, wenn man nicht sehr langsam, d. h. tagelang und bei sehr niedriger Temperatur, d. h. unter 100° erhitzt, gewöhnlich unter Gasentwicklung, wodurch das Endprodukt blasig und für die meisten Zwecke unbrauchbar werden würde. Die Blasenbildung wird aber durch Erhöhung des äußeren Druckes während des Erwärmens verhütet, wozu man die Überführung des löslichen schmelzbaren Kondensationsanfangsproduktes A in den unlöslichen, unschmelzbaren Endzustand C in einer heißen Presse oder in einem Bakelisator (Abb. 70, 71) vornimmt. Letzterer ist ein starkwandiges, entweder mit Doppelmantel oder Dampfschlange versehenes, mit gespanntem Dampf beheiztes Druckgefäß, das während der Erwärmung durch Zuführung von komprimierter Luft oder Kohlensäure unter Druck gesetzt wird. Durch einen der Dissoziationsspannung entgegenwirkenden Außendruck wird also die

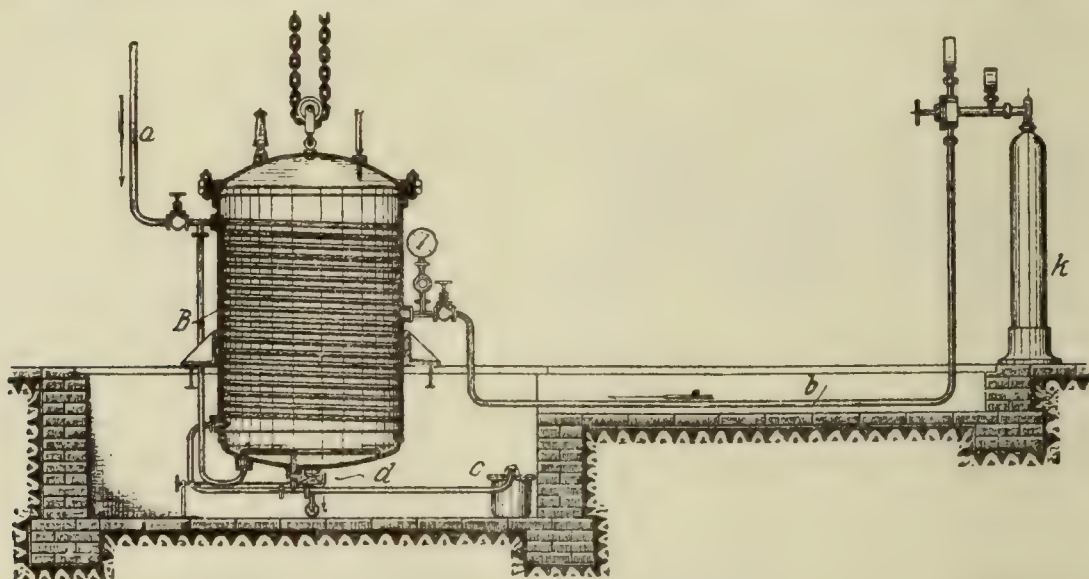


Abb. 71.

a Heizdampf; *b* Druckleitung; *B* Bakelisator; *c* Kondenstopf; *d* Ablaßhahn; *k* Kohlensäureflasche.

Blasenbildung vollkommen vermieden und ermöglicht, daß die Temperatur rasch auf hohe Hitzegrade getrieben und der Härungsprozeß außerordentlich verkürzt, d. h. in wenigen Stunden durchgeführt wird. Man wendet im allgemeinen Temperaturen von ca. 160° und einen Druck von ca. 8 *Atm.* an. Dieses Verfahren ist durch das *D. R. P.* 233803 geschützt und kann nach dem gleichen Patent auch derart ausgeführt werden, daß der Mischung von Phenolen und Formaldehyd oder deren Reaktionszwischenprodukten geeignete Füllmaterialien vor oder während der Reaktion zugesetzt werden.

Die Eigenschaft des Bakelits, in drei verschiedenen Stadien zu existieren, ist für die Verarbeitung des Materials von größtem Werte. Bei allen plastischen Massen ist die Einfachheit der Formgebung das wichtigste Moment. Da nun Bakelit C keine plastischen Eigenschaften mehr besitzt und sich auch in der Wärme durch Pressen nicht mehr formen oder unter Druck zusammenschweißen läßt, sondern nur auf der Drehbank u. s. w. geformt werden kann, so muß die Formgebungsarbeit für billige Artikel in einem früheren Stadium des Prozesses, im A- oder B-Zustand erfolgen. Verflüssigtes Bakelit A läßt sich zwar leicht und verhältnismäßig schnell durch Eingießen in Matrizen und Erhitzen im Bakelisator formen und härten. Dieses Verfahren ist jedoch für viele Zwecke noch zu langsam und erfordert zu viele Formen, so daß sich die Kosten zuweilen zu hoch stellen würden.

Auch kann man auf diesem Wege dem Bakelit nur relativ geringe Mengen von Füllmaterialien einverleiben. Aus diesem Grunde ist der Formgebungsprozeß so vereinfacht worden, daß die Matrizen nur sehr kurze Zeit benutzt zu werden brauchen. Man verfährt beispielsweise folgendermaßen. Man mischt Bakelit A in geeigneten Maschinen sorgfältig mit Asbest, Holzmehl, Papiermasse, Glimmer, Graphit oder anderen Füllmaterialien, u. zw. verwendet man 20 bis 40% Bakelit. Dann bringt man das Gemisch in die üblichen Stahlmatrizen, setzt den Stempel ein und preßt in einer durch Gas oder gespannten Dampf auf etwa 160–170° erhitzten Presse nieder. In der warmen Form schmilzt das Bakelit und verkittet den Füllstoff, indem es mit diesem durch den Druck in alle, auch die feinsten Hohlräume der Matrize eingepreßt wird. Gleichzeitig wird es durch die Hitze in die Stufe B übergeführt, während der Druck das Blasigwerden verhindert. Da das Bakelit im B-Zustand nicht mehr schmelzbar ist, kann man das Preßstück in kürzester Zeit aus der Form entfernen, ohne Gefahr zu laufen, daß es später deformiert wird, und kann die Matrize zu einer neuen Operation benutzen. Hat man eine genügende Anzahl solcher im B-Zustand befindlichen Preßstücke angesammelt, so werden sie ohne Form im Bakelisor oder unter Umständen auch in einem gewöhnlichen Trockenofen gehärtet, d. h. in den C-Zustand übergeführt, in dem sie das Maximum an Hitzebeständigkeit, Härte und Festigkeit erreichen. Statt vom A-Material kann man auch vom fein gepulverten, mit Füllmaterialien vermischten B-Material ausgehen, das in der Hei ßpresse zusammengeschweißt wird.

Auf diese Verfahren bezieht sich das *D. R. P.* 237790, das die Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd schützt und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Reaktion zwischen den beiden Komponenten bis zur Bildung eines in Alkohol oder Glycerin unlöslichen, in Phenolen oder Aceton aber noch quellbaren, bei gewöhnlicher Temperatur harten, in der Hitze weich und elastisch werdenden Zwischenproduktes fortgeführt wird, das nach Erteilung der endgültigen Form bis zur Bildung des Endproduktes erhitzt wird.

Man stellt aus Bakelitpreßmischungen hauptsächlich Bedarfsartikel für die Elektrotechnik, z. B. Isolierplatten, Schalttafeln, Schalter, Isoliergriffe, Bürstenhalter, Spulenträger, Kappen, Ringe, Stege und Verteilerscheiben, aber auch andere Gebrauchsgegenstände, wie Tiegelgriffe, Kannenhenkel, Messergriffe, Untersätze sowie Grammophonplatten etc. her.

Ein weiteres wichtiges und vielseitiges Anwendungsgebiet für Bakelit ist die Imprägnation. Es wird hierzu flüssiges Kondensationsprodukt oder festes, das in geeigneten Lösungsmitteln, vorzüglich Spiritus, gelöst ist, benutzt.

Man legt z. B. Holz, Pappe, Papier, Asbestpappe oder aber auch ganze Armaturen oder Drahtspulen für Dynamos, Motoren, Bogenlampen etc. nach gutem Trocknen in das flüssige Bakelit, bis möglichst viel Flüssigkeit aufgesogen ist, und unterstützt zweckmäßigerweise die Imprägnierung, wie auch sonst üblich, durch Anwendung von Vakuum und hierauf von Druck. Dann führt man, nachdem der Überschuß von Imprägniermittel abgetropft ist, durch geeignetes Erhitzen das Kondensationsanfangsprodukt in das Endprodukt über. Die so behandelten Hölzer, Pappen etc. sind absolut dicht, sehr hart, fest und widerstandsfähig gegen mechanische und chemische Einflüsse und gegen Fäulnis geworden; imprägnierte Spulen sind dicht und wasserbeständig, und man läuft bei Verwendung derselben nie Gefahr, daß durch Erhitzung ein Schmelzen der Isoliermasse eintritt.

Auf die Verwendung des Bakelits zum Imprägnieren bezieht sich das *D. R. P.* 231148, dessen Ansprüche die folgenden sind:

1. Verfahren zum Imprägnieren von porösen Stoffen, wie Holz u. s. w., dadurch gekennzeichnet, daß man diese Stoffe mit einer Mischung von Formaldehyd und Phenolen behandelt und die Kondensation beider Komponenten in den zu imprägnierenden Stoffen bewirkt. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung von Formaldehyd und Phenolen einer teilweisen Kondensation unterwirft, die noch flüssige Masse in die zu imprägnierenden Stoffe einführt und dann in diesen die Kondensation beendet. 3. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation von Formaldehyd und Phenolen in dem zu imprägnierenden Stoffe so weit geführt wird, bis das Kondensationsprodukt unschmelzbar und unlöslich geworden ist. 4. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation von Formaldehyd und Phenolen in dem zu imprägnierenden Stoff unter gleichzeitiger Anwendung von Hitze und Druck bewirkt wird. 5. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1–4, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Falle, in welchem zur Herstellung des Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Phenolen wasserhaltige Ausgangsmaterialien verwendet werden, diese durch Zusatz wasserentziehender Salze entwässert werden.

Oft ist es nicht nötig, einen Gegenstand vollkommen zu imprägnieren, sondern es genügt ein einfacher Anstrich, eine Lackierung, wozu Auflösungen von Bakelit A in flüchtigen Lösungsmitteln verwendet werden. Der Anstrich mit Bakelitlack dient als isolierender Überzug und als Schutzbekleidung gegen Atmosphären, Säuren, Laugen, Chemikalien, Spiritus und andere Lösungsmittel. Natürlich müssen derartige Anstriche, wenn sie hinreichende Widerstandsfähigkeit erhalten sollen, bei erhöhten Temperaturen in C-Bakelit übergeführt werden. Man verwendet sie bei Papier, Kunststeinen etc., besonders aber bei Metallen, z. B. für Beleuchtungsartikel, wie Lampenteilen, für Messingbettstellen, Möbelbeschläge etc.

Weitere Anwendung findet Bakelit zum Verkitten von Glimmer und Papier, da es neben guter Isolation und Klebkraft vor dem Schellack den Vorzug der Unschmelzbarkeit bzw. größeren Hitzebeständigkeit hat, ferner als Bindemittel von Schleifmaterialien zur Fabrikation von Schmirgelscheiben etc., als Verkittungsmittel für Borsten in der Pinselindustrie, zur Herstellung von Dichtungs- und Packungsmaterial (*D. R. P.* 223714) und von Antifriktionsmaterial (*D. R. P.* 226887).

Das Reinbakelit als solches dient in ausgedehntem Maße an Stelle von Bernstein, Elfenbein, Steinnuß, Horn etc. zur Herstellung von Knöpfen, Handschuhkappen, Pfeifenmundstücken, Zigarrenspitzen, Perlen, Schmuckwaren und Phantasieartikeln aller Art, Schirm- und Stockgriffen, von Billardbällen u. a. m.

Literatur: L. H. BAEKELAND, Bakelit, ein neues synthetisches Harz. *Chem. Ztg.* **1909**, 317, 327, 347 u. 358. — BAEKELAND, Über lösliche, schmelzbare, harzartige Kondensationsprodukte von Phenolen mit Formaldehyd. *Chem. Ztg.* **1909**, 857. — BAEKELAND, Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. *Chem. Ztg.* **1912**, 1245. — H. LEBACH, Bakelite und seine Verwendung. *Chem. Ztg.* **1913**, 733 u. 750. — F. RASCHIG, *Z. angew. Ch.* **25**, 1939 [1912]. Weger.

Bakterien, so weit solche technisches Interesse haben, s. Mykologie, technische (im übrigen auch Desinfektion).

Balata s. Kautschuk.

Baldriansäure, Isovaleriansäure, Isopropylelessigsäure, 3-Methylbutansäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, hat ihren Namen von der Baldrianwurzel, aus der sie durch Destillation mit Bichromat und Schwefelsäure dargestellt wird. Künstlich gewinnt man sie durch Oxydation von Gärungsamylalkohol; s. Isovaleriansäure.

G. Cohn.

Ballistit s. Rauchloses Pulver unter Explosivstoffe.

Ballongase. Um eine Gondel, die mit Passagieren, Ballast und Instrumenten ein recht erhebliches Gewicht besitzt, in die Luft emporheben zu können, verbindet man sie mit einem Ballon, der mit einem leichten Gase gefüllt ist. Die Größe dieses Ballons muß man so bemessen, daß das Gewicht des ganzen Systems (Gondel + Ballon) kleiner ist als das Gewicht der von ihm verdrängten Luft. In diesem Falle erhält man einen Auftrieb, der den Ballon samt der schweren Gondel in die Luft emporhebt. Hieraus ergibt sich bereits die Grundbedingung, die an ein

Ballongas zu stellen ist: es muß leichter sein als die atmosphärische Luft. Je größer dieser Gewichtsunterschied ist, desto besser eignet sich das betreffende Gas als Ballongas. In Tabelle I sind die spez. und Kubikmeter-Gewichte derjenigen Gase zusammengestellt, die gegenüber atmosphärischer Luft einen Auftrieb haben.

Tabelle I.
Gase, die gegenüber atmosphärischer Luft einen Auftrieb haben:

G a s	Formel	spez. Gew. Luft = 1	Gewicht	Auftrieb
			kg pro cbm	
Wasserstoff	H_2	0,07	0,09	1,20
Helium	He	0,14	0,18	1,11
Borwasserstoff	BH_3	0,45	0,58	0,71
Methan	CH_4	0,56	0,72	0,57
Ammoniak	NH_3	0,59	0,76	0,53
Fluorwasserstoff	HFl	0,69	0,89	0,40
Neon	Ne	0,69	0,89	0,40
Acetylen	C_2H_2	0,90	1,16	0,13
Cyanwasserstoff	HCN	0,95	1,22	0,07
Äthylen	C_2H_4	0,97	1,25	0,04
Stickstoff	N_2	0,97	1,25	0,04
Kohlenoxyd	CO	0,97	1,25	0,04
Luft von 0°	—	1,00	1,29	0,00
" " 100°	—	0,74	0,95	0,34
Steinkohlengas	—	0,36—0,50	0,46—0,65	0,83—0,64
Wasserdampf von 100°	H_2O	0,46	0,59	0,70

Aus dieser ziemlich großen Zahl von Gasen kommen leider nur sehr wenige für die Praxis in Betracht; denn abgesehen von dem möglichst niedrigen spez. Gew. muß ein Ballongas noch eine Reihe anderer Eigenschaften haben: es darf die Ballonhülle nicht angreifen und muß leicht in großer Menge herstellbar sein. Von einem Idealgas müßte man ferner verlangen, daß es nicht giftig, nicht brennbar, gegen Temperaturschwankungen möglichst unempfindlich und schließlich auch leicht zu verflüssigen ist. Ein Gas, das allen diesen Anforderungen genügt, ist leider nicht bekannt.

Wie die Tabelle I zeigt, ist der Wasserstoff von allen Gasen, die wir kennen, bei weitem am leichtesten. Diesem Vorzug steht aber die leichte Entzündbarkeit des Wasserstoffs als ein recht erheblicher Nachteil gegenüber, wie die Luftschiffkatastrophen der letzten Zeit nur zu deutlich gezeigt haben. Ein vollwertiger Ersatz für den Wasserstoff wäre das Helium, das bekanntlich nicht brennbar ist und hinsichtlich seines Auftriebes nur wenig hinter dem Wasserstoff zurücksteht. Aber leider kommt das Helium nur in so geringer Menge auf der Erde vor, daß an seine Verwertung als Ballongas wohl niemals gedacht werden kann.

Vor mehreren Jahrzehnten bereits wurde die Verwendung von Ammoniak als Ballongas angeregt, und man muß zugeben, daß in der Tat dieses Gas dem Luftschiffer manchen Vorteil böte. Denn das Ammoniak läßt sich leicht verflüssigen, es könnte daher in diesem Zustande bequem an Bord mitgeführt und zu Nachfüllungen während der Fahrt verwendet werden. Allein der stechende Geruch und die überaus große Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser machen dies unmöglich. So kommt es denn, daß bisher nur drei Gase zum Füllen von Ballons Verwendung fanden, nämlich heiße Luft, Steinkohlengas und Wasserstoff. Merkwürdigerweise sind alle drei Gase bereits im ersten Jahre des Bestehens der Luftschiffahrt (1783) fast gleichzeitig angewandt worden.

Die heiße Luft, die heute nur noch historisches Interesse hat, wurde zuerst von den Brüdern MONTGOLFIER in Annonay (Bretagne) bei ihren Versuchen mit Papierballons als Füllgas benutzt, und am 5. Juni 1783 fand der erste erfolgreiche Aufstieg eines Heißluftballons statt. Diese Ballons, die in der Folge den Namen „Montgolfières“ erhielten, wurden anfangs in der Weise gefüllt, daß man die Hülle an einem Gerüste aufhängte und dann ein Feuer darunter entzündete, das die Luft in dem Ballon erwärmte und ausdehnte. Um ein längeres Verweilen in der Luft zu ermöglichen, ging man aber bald dazu über, die Feuerung mit dem Ballon fest zu verbinden und mit in die Luft zu nehmen, um so durch Anfachen bzw. Dämpfen des Feuers den Ballon nach Belieben steigen oder fallen zu lassen. Zu diesem Zwecke wurde in der Regel an der weiten unteren Öffnung der Ballonhülle ein Korb aus Drahtgeflecht angebracht, in dem feuchtes Stroh und Wollabfälle verbrannt wurden. Es ist klar, daß bei diesen Ballons die Feuersgefahr sehr groß war, und es sind denn auch zahlreiche Unglücksfälle vorgekommen. Darum sind auch die Heißluftballons trotz mancher Verbesserungsvorschläge (regulierbare Petroleumbrenner) heute durch die Gasballons vollständig verdrängt und höchstens bei Schaustellungen noch zu sehen.

Von weit größerer Bedeutung für die Luftschiffahrt sind das Leuchtgas und der Wasserstoff. Über die Gewinnung dieser beiden Gase vgl. Leuchtgas und Wasserstoff.

Die erste Anwendung des Leuchtgases in der Luftschiffahrt wurde bis vor wenigen Jahren allgemein dem englischen Luftschiffer GREEN zugeschrieben, der dieses Gas vom Jahre 1818 an bei seinen Ballonfahrten mit Erfolg benutzte. Neuere Forschungen haben indessen bewiesen, daß schon im Jahre 1783 JEAN PIERRE MINCKELERS, Professor an der Universität Löwen, sich auf Veranlassung des Herzogs von ARENBERG mit der Gewinnung eines leichten, zur Füllung von Luftballons geeigneten Gases beschäftigt hat. Nachdem er die verschiedensten tierischen und pflanzlichen Stoffe der trockenen Destillation unterworfen hatte, ohne zum Ziele zu gelangen, wandte er sich den brennbaren mineralischen Stoffen zu, und am 1. Oktober 1783 erhielt er beim Erhitzen von Steinkohlenpulver in einem Flintenlauf große Mengen eines brennbaren Gases, das viermal leichter war als die atmosphärische Luft¹. Zur Herstellung größerer Mengen von Steinkohlengas wurden dann Öfen gebaut, die 4 Rohre von je 20 Pfund Fassungsvermögen enthielten, und im November 1783 sowie in den folgenden Monaten fanden mehrere Ballonaufstiege statt, wobei die Herstellung des Steinkohlengases nach dem von MINCKELERS angegebenen Verfahren erfolgte. Noch im gleichen Jahre beschäftigte sich ein Apotheker in Amiens, ALEXANDER LAPOSTOLLE², mit der nämlichen Aufgabe, ohne von den erfolgreichen Versuchen von MINCKELERS Kunde erhalten zu haben. Auch LAPOSTOLLE empfiehlt als einfachstes und billigstes Verfahren zur Gewinnung eines Füllgases für Luftballons, Steinkohle unter Luftabschluß zu erhitzen.

Nachdem in der Mitte des vorigen Jahrhunderts bereits in vielen größeren Städten Gasanstalten vorhanden waren, wurde das Leuchtgas mehr und mehr zu Ballonfüllungen verwendet. So stiegen z. B. während der Belagerung von Paris in der Zeit vom 23. September 1870 bis zum 28. Januar 1871 nicht weniger als 64 Ballons auf, in denen 161 Menschen, etwa 3 Millionen Briefe und 364 Brief-

¹ MINCKELERS, Mémoire sur l'air inflammable tiré de différentes substances, Löwen 1784. (Neudruck, Herzogenbusch 1905.)

² BERTIN, Les premiers emplois du gaz de houille en aérostation, Amiens 1912. Vgl. hierzu auch SANDER, J. G. 56, 1252 [1913].

tauben befördert wurden; nur fünf von diesen Ballons gerieten in die Hände der deutschen Belagerungsarmee.

Heute sind die Gasanstalten, deren wir in Deutschland fast 1400 besitzen, die Hauptaussgangspunkte für Freiballonfahrten. In fast allen größeren Orten wurden in den letzten Jahren von den Luftschiffvereinen besondere Ballonfüllplätze geschaffen, die meist in nächster Nähe der Gasanstalten liegen und mit diesen durch eine Rohrleitung verbunden sind. Je nach den örtlichen Verhältnissen wendet man zur Füllung eines Ballons erhöhten Stadt- oder Behälterdruck an; bei größerer Entfernung des Füllplatzes von dem Gaswerk, oder wenn die Rohrleitung nicht genügenden Querschnitt hat, steigert man den Gasdruck noch weiter durch Einschaltung eines Gebläses. Dies ist namentlich bei Wettfahrten notwendig, wo häufig 10, 20 oder noch mehr Ballons gleichzeitig gefüllt werden müssen.

Das *spez. Gew.* des Steinkohlengases beträgt in Deutschland gewöhnlich 0,41 bis 0,43 (bezogen auf Luft = 1); diesem spez. Gew. entspricht ein Auftrieb von 790–737 *g* für das *cbm* Gas. Es hat nun nicht an Versuchen gefehlt, das spez. Gew. des Steinkohlengases herabzusetzen und damit seinen Auftrieb zu erhöhen. Es ist schon seit langer Zeit bekannt, daß das Leuchtgas eine weitgehende Zersetzung erfährt, wenn es auf etwa 1100–1200° erhitzt wird. Die hierbei vor sich gehenden Reaktionen wurden zuerst 1894 von BUNTE (*J. G.* 37, 84 [1894]) näher untersucht. Er fand, daß beim Überleiten von fertig gereinigtem Steinkohlengas durch ein mit Eisenspänen oder Koks gefülltes, auf 1100–1200° erhitztes Porzellanrohr die im Gas enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffe und auch das sonst so beständige Methan fast vollständig in Wasserstoff und Kohlenstoff zerlegt werden. Es entsteht ein Gasgemisch, das neben etwa 81% Wasserstoff namentlich noch Kohlenoxyd enthält, und zugleich tritt eine Volumvermehrung von etwa 40% ein, die in der Hauptsache auf den Zerfall des Methans zurückzuführen ist. Das so erhaltene Gas hatte ein *spez. Gew.* von etwa 0,2.

Im Jahre 1909 wurden diese Versuche von W. v. OECHELHAEUSER und der DEUTSCHEN CONTINENTAL-GASGESELLSCHAFT in Dessau wieder aufgenommen und zu einem Verfahren zur Gewinnung des sog. Dessauer Ballongases (*J. G.* 53, 693 [1910]) ausgestaltet. Es zeigte sich, daß man das fertig gereinigte Gas von etwa 0,41 *spez. Gew.* nur durch eine in üblicher Weise geheizte und mit kleinstückigem Koks gefüllte Retorte hindurchzuleiten braucht, um ein Gas mit mehr als 80% Wasserstoff und nur noch etwa 7% Methan zu erhalten. Ebenso wie in den modernen Vertikalretortenöfen kann die Zersetzung des Gases auch in den alten Öfen mit Horizontalretorten vorgenommen werden; in diesen wurden sogar noch etwas bessere Ergebnisse erzielt. Zur Abscheidung des bei der Zersetzung gebildeten Kohlenstoffs und Schwefelwasserstoffs muß das Ballongas beim Austritt aus dem Ofen noch eine kleine Reinigungsanlage durchströmen, die aus einem Luftkühler, einem Staubfilter und einem Eisenoxydreiniger besteht. Die Zusammensetzung des Ballongases war bei den Versuchen in Dessau im Durchschnitt die folgende:

	Steinkohlengas	Ballongas
Schwere Kohlenwasserstoffe	2,6	—
Kohlensäure	1,3	—
Sauerstoff	0,2	—
Stickstoff	6,3	5,1
Kohlenoxyd	5,3	7,3
Methan	24,7	5–7
Wasserstoff	59,6	80,7–84,1
<i>Spez. Gew.</i>	0,41	0,225–0,3

Die mit der Zersetzung Hand in Hand gehende Volumenvermehrung des Gases betrug bei sorgfältiger Wartung der Öfen 20 %.

Bei einem mittleren *spez. Gew.* von 0,27 beträgt der Auftrieb des Ballongases fast 950 *kg* bei 1000 *cbm* Balloninhalt gegen durchschnittlich etwa 750 *kg* bei gewöhnlichem Steinkohlengas. Außer dieser recht erheblichen Auftriebsvermehrung bietet das Ballongas dem Luftschiffer noch andere Vorteile: Es greift die Ballonhülle nicht an, da es vollkommen frei von schweren Kohlenwasserstoffen ist, ferner hat es einen schwächeren Geruch als gewöhnliches Leuchtgas, vor allem aber ist die Empfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen auf etwa die Hälfte vermindert.

Statt eines Retortenofens kann man zur Zersetzung des Gases natürlich auch einen Wassergasgenerator verwenden, wie dies von der *Bamag* vorgeschlagen wurde.

In analoger Weise lassen sich auch Öldämpfe zersetzen (ev. noch unter Anwendung von Katalysatoren), so daß man also auch aus Petroleum u. a. Ölen unter Umständen ein wasserstoffreiches Ballongas herstellen kann.

Auch das Erdgas kann als Ballongas Verwendung finden. So wurden die der Erdgasquelle in Neuenhagen bei Hamburg entströmenden Gase in letzter Zeit wiederholt zu Ballonfüllungen verwendet. Dieses Gas, das zu etwa 91,5 % aus Methan besteht, hat einen Auftrieb von nur 0,54 *kg* für das *cbm*, so daß nur große Ballons mit Erdgas gefüllt werden können. Es wäre jedoch ein leichtes, aus dem Erdgas ein wasserstoffreiches Gas zu gewinnen, wenn man es in der oben beschriebenen Weise über glühenden Koks leiten würde. Dabei könnte zur Erhitzung des Kokes ebenfalls Erdgas verwendet werden.

Der Wasserstoff wird zur Füllung von Lenkluftschiffen ausschließlich verwendet; mehr und mehr finden aber in letzter Zeit auch Freiballonfahrten mit Wasserstofffüllung statt. Dies ist namentlich darauf zurückzuführen, daß die elektrochemischen Fabriken, die Wasserstoff als Nebenprodukt gewinnen, das Gas in unkomprimiertem Zustande zu einem sehr niedrigen Preise (meist 10 Pf. f. d. *cbm*) abgeben. So sind denn im letzten Jahre zahlreiche Fahrten von Bitterfeld, Griesheim a. M., Gersthofen, Weissig u. a. Orten, wo Wasserstoff erzeugende elektrochemische Fabriken bestehen, angetreten worden. Mehrere dieser Werke haben eigens zu diesem Zweck Füllplätze mit Wasserstoffbehältern angelegt.

Ebenso hat die PARSEVAL-GESELLSCHAFT in Bitterfeld ihre Ballonhalle unmittelbar neben dem dortigen Werk von *Griesheim* errichtet, von wo aus das Gas ohne vorhergehende Kompression in Rohrleitungen bis zur Füllstelle in der Luftschiffhalle geleitet wird.

Von dem Stammhause der chemischen Fabrik *Griesheim* aus wird der Frankfurter Luftschiffhafen mit Hilfe einer geschweißten Fernleitung von 4,5 *km* Länge mit Wasserstoff versorgt (vgl. SANDER, *J. G.* 55, 568 [1912]). Hierdurch wurde es ermöglicht, die Kosten für die Kompression des Gases und für die Verfrachtung der schweren Stahlflaschen zu sparen und ferner jederzeit über größere Gasmengen zu verfügen, ohne von dem oft verspäteten Eintreffen der Gasflaschen mit der Eisenbahn abhängig zu sein.

Ebenso günstig gestaltete sich bis vor wenigen Jahren die Gasversorgung der ZEPPELINWERFT in Friedrichshafen, da in ihrer unmittelbaren Nähe die CARBONIUM-G. m. b. H. eine Fabrik zur Erzeugung von Acetylenruß erbaut hatte. Der bei der Acetylen-spaltung als Nebenprodukt gewonnene Wasserstoff wurde von suspendiertem Ruß gereinigt und hierauf direkt in den 20000 *cbm* fassenden Gasbehälter der Luftschiffwerft geleitet. Seitdem die CARBONIUM-G. m. b. H. ihren Betrieb eingestellt hat,

ist die ZEPPELINWERFT gezwungen, ihren Wasserstoffbedarf nun wieder zu erheblich höherem Preise in Stahlflaschen von auswärts zu beziehen, u. zw. von der Filiale von *M. L. B.* in Gersthofen bei Augsburg sowie von der ZELLSTOFFFABRIK WALDHOF in Mannheim. In beiden Werken entsteht der Wasserstoff als Nebenprodukt bei der Elektrolyse der Chloralkalien. Die meisten Luftschiffhallen sind bis jetzt noch auf den Bahnbezug des Wasserstoffs in Stahlflaschen angewiesen und sind hierfür mit besonderen Abfüllanlagen ausgerüstet, die ein gleichzeitiges Entleeren einer größeren Zahl von Flaschen gestatten. Dagegen besitzen die militärischen Luftschiffstationen alle eigene Wasserstoffanlagen, die nach den verschiedensten Systemen arbeiten.

Eigenschaften der Ballongase.

Eine sehr unerwünschte Eigenschaft der Ballongase, namentlich des Wasserstoffs, ist die Diffusion durch die Ballonhülle, die eine ständige Verminderung des Auftriebs verursacht. Die Vorgänge hierbei wurden in letzter Zeit von verschiedenen Seiten näher untersucht. So fand G. AUSTERWEILL (*C. r.* **154**, 196 [1912]), daß es sich bei der Abnahme des Auftriebes eines außer Betrieb befindlichen Ballons, dessen Hülle selbstverständlich keinerlei Beschädigungen aufweisen darf, nicht nur um Diffusionsvorgänge handeln kann. Offenbar findet neben der Diffusion auch eine Adsorption des Wasserstoffs durch Kautschuk statt, wodurch die Gasdurchlässigkeit des gummierten Ballonstoffes erheblich größer wird.

Über die Veränderung des Wasserstoffs in ruhenden sowie in solchen Ballons, die in Betrieb standen, haben ferner N. CARO und B. SCHÜCK (*Deutsche Ztschr. f. Luftsch.* **1911**, Heft 8) Untersuchungen angestellt, wobei sie fanden, daß das Gas in einem ruhenden Ballon starke Schichtenbildung zeigt, daß entsprechend den Diffusionsgesetzen der spezifisch leichtere Stickstoff der Luft leichter durch die Hülle in den Ballon diffundiert als der Sauerstoff, und schließlich, daß die Diffusion der Luftbestandteile in den Ballon hinein umso rascher erfolgt, je reiner und leichter das Füllgas ist.

Recht wichtig für die Luftschiffahrt ist auch die Kenntnis von der Veränderung der Gastemperaturen während der Fahrt. Hierüber liegen ausführliche Messungen von K. BASSUS und A. SCHMAUSS sowie des ZEPPELIN-LUFTSCHIFFBAUS vor, die fortlaufend in der *Ztschr. f. Flugtechnik u. Motorluftsch.* veröffentlicht wurden.

Literatur: C. GRAEBE, Über die Darstellung von Ballongas. Denkschrift der 1. Internationalen Luftschiffahrttausstellung (IIa) zu Frankfurt a. M. 1909. Bd. II. Verlag von J. SPRINGER, Berlin. – A. SANDER, Die Darstellung der Ballongase. *Z. angew. Ch.* **24**, 193 (1911). *A. Sander.*

Ballonstoffe. Die aus Stoff gefertigte Ballonhülle bildet einen wichtigen Bestandteil aller Luftfahrzeuge, die mit Hilfe eines leichten Gases in die Luft emporgehoben werden (Registrierballon, Drachenballon, Freiballon, Motorluftschiff). Die Beschaffenheit der Ballonhülle ist von großer Bedeutung für die Leistungsfähigkeit eines Luftballons, es werden daher an die Ballonstoffe hohe Anforderungen gestellt. Außer möglicher Gasundurchlässigkeit wird ein geringes Gewicht sowie große Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische, mechanische und chemische Einwirkungen verlangt. Hieraus folgt, daß es bei der Herstellung der Ballonstoffe nicht nur auf sorgfältigste Verarbeitung, sondern auch auf tadellose Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien ankommt.

Während man in früheren Jahren die Ballonhüllen meist aus Goldschlägerhaut (Darmhäute von Rindern, sehr gasdicht und leicht, aber teuer) und imprägnierter

Seide herstellte, wendet man heute fast ausnahmslos¹ Hüllen aus Baumwollstoff an. Diese werden entweder durch Gummieren oder durch Imprägnieren mit Leinölfirnis gasdicht gemacht. Die namentlich in Frankreich gebräuchlichen gefirnißten Stoffe sind etwas leichter und billiger als die gummierten Stoffe, die indessen viel haltbarer sind. Gefirnißte Hüllen bedürfen einer sehr sorgsamten Behandlung und halten selten mehr als 20–30 Fahrten aus, während gummierte Ballonhüllen in der Regel 60–80 Fahrten aushalten und oft auch nach 100 Fahrten noch brauchbar sind. Aus diesem Grunde hat man bei uns von Anfang an die gummierten Ballonstoffe bevorzugt, in deren Herstellung die deutschen Fabriken heute an erster Stelle stehen. Wegen ihrer guten Eigenschaften haben die deutschen Ballonstoffe auch im Ausland weite Verbreitung erlangt.

Über die Herstellung der Ballonstoffe findet man näheres unter „Kautschuk“, es sollen daher hier nur ihre Eigenschaften und ihre Prüfung kurz besprochen werden. Man unterscheidet mehrere Sorten von Ballonstoffen: 1. einfach gummierte Stoffe, die nur auf der Innenseite gummiert sind, für kleine Signalballons, 2. doppelte und dreifache Stoffe für Freiballons und Luftschiffe. Bei den doppelten Stoffen spricht man, je nachdem die beiden gummierten Stoffflächen gerade oder diagonal aufeinanderliegen, von „gerade“ oder „diagonal doublierten“ Stoffen. Die Diagonalstoffe finden besonders für Freiballons und unstarre oder halbstarre Luftschiffe Verwendung. Denn da hier die Fäden der beiden Stoffschichten im Winkel von 45° zueinander liegen, kann, falls die äußere Schicht einmal einen Riß erhält, diese Beschädigung sich nicht so leicht auf die zweite Schicht ausdehnen, wie dies bei gerade doublierten Stoffen wohl möglich ist.

Über das Gewicht und die Zerreißfestigkeit von Ballonstoffen der CONTINENTAL-CAOUTCHOUC- & GUTTAPERCHA-CO. in Hannover gibt folgende Tabelle näheren Aufschluß:

	Gewicht f. das <i>qm</i>	Festigkeit	
		Kette f. den Breitenmeter	Schuß
	<i>g</i>	<i>kg</i>	<i>kg</i>
Double-Ballonstoff, gerade doubliert	220	900	800
" diagonal " 	290	950	900
" " " 	330	950	900
" " " 	260	750	620
" gerade " 	330	1500	1600
" " " 	270	1500	1600
" " " 	380	2000	2000
" " " 	320	2000	2000
" diagonal " 	390	1200	1300
" " " 	380	1200	1300
Dreifacher Ballonstoff	475	2240	2460

Die Ballonstoffe erhalten, nachdem sie fertig gummiert und vulkanisiert sind, auf der Außenseite in der Regel noch einen Anstrich mit gelber Farbe, um die Gummierung vor der schädlichen Einwirkung der violetten und ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes zu schützen. Zur Gelbfärbung verwendet man meist Bleichromat, seltener Anilingelb und andere Teerfarbstoffe.

An Stelle der Gelbfärbung hat man auch versucht, die Ballonhüllen mit einer feinen Aluminiumhaut zu überziehen. Nach einem Verfahren der A.-G. METZELER & Co. in München (*F.P.* 412278) wird auf die gummierte Hülle, u. zw. am besten vor dem Vulkanisieren, mit einer Bürste ganz feines Aluminiumpulver aufgetragen. Man erhält so glänzende Stoffe, die gegen Feuchtigkeit und Regen sehr unempfindlich sind, da das Wasser auf der glatten Oberfläche rasch abläuft. Die metallisierten Ballonstoffe haben ferner ein größeres Reflexionsvermögen für Wärme-

¹ Die kleinen Registrierballons für meteorologische Messungen werden aus reiner, dünner Gummihaut gefertigt.

strahlen, wodurch die Gasverluste durch Sonnenbestrahlung verringert werden. Schließlich heben sich die metallisierten Hüllen mit ihrer silbergrauen Farbe weniger vom Firmament ab als die üblichen gelben Hüllen, was besonders im Kriegsfall von Wert ist. Die Versuche mit metallisierten Hüllen sind im allgemeinen befriedigend ausgefallen, aber dennoch sind noch recht wenig Ballons mit solchen Hüllen in Gebrauch.

Einen erheblich gleichmäßigeren und haltbareren Aluminiumüberzug als nach dem soeben genannten Verfahren erhält man, wie Versuche aus jüngster Zeit ergaben, bei Anwendung des bekannten Metallspritzverfahrens von SCHOOP (vgl. Metallische Überzüge). Hierbei erhält man eine völlig homogene Metallschicht, die infolge der Wucht, mit der die feinen Metallteilchen auf den Stoff aufgeschleudert wurden, äußerst fest haftet. Das italienische Kriegsministerium hat nach diesem Verfahren einen Ballon mit einem dünnen Messingüberzug anfertigen lassen.

Zur Bespannung der Tragflächen von Flugzeugen verwendet man ebenfalls gummierte Stoffe, meist beiderseitig gummiertes Leinen, weil hierdurch die Gleitfähigkeit erhöht wird. Da diese Stoffe jedoch nicht völlig gasdicht zu sein brauchen, kann die Gummierung dünner sein als bei den Ballonstoffen. Infolgedessen haben die Flugzeugstoffe auch ein erheblich geringeres Gewicht, u. zw. nur 100–160 g f. d. *qm*. Die Stoffe dürfen sich nicht dehnen und müssen vor allem wetterbeständig sein. In neuerer Zeit überzieht man sie statt mit einer Gummischicht mit einem Lack aus Acetylcellulose (Cellon, Emaillit), womit recht gute Erfahrungen gemacht wurden. Die so lackierten Stoffe behalten ihre straffe Spannung, sie sind sehr wetterbeständig, luft- und wasserundurchlässig, abwaschbar und nicht gefährlich.

Prüfung der Stoffe. Wie schon erwähnt, ist die Beschaffenheit der Rohmaterialien von großer Bedeutung für die Eigenschaften des fertigen Ballonstoffes; aus diesem Grunde ist eine sorgfältige Untersuchung der rohen Baumwollstoffe unerlässlich. Die Gewebe müssen dicht und frei von Knoten oder sonstigen Fehlern sein. In dem Gewebelaboratorium der CONTINENTAL-CAOUTCHOUC- & GUTTA-PERCHA-CO. wird jedes Stück des Stoffes vor der Gummierung in der Weise geprüft, daß man den Stoff vor einem Fenster über eine Rolle laufen läßt. Indem man hierbei gegen das Licht sieht, kann man die Reinheit des Gewebes genau feststellen. Ferner wird die Zerreißfestigkeit in Kette und Schuß sowie mit besonders konstruierten Maschinen die Drehung der einzelnen Fäden bestimmt.

Die Prüfung der fertigen Ballonstoffe erstreckt sich außer auf die Zerreißfestigkeit auch noch auf die Druckfestigkeit (Zerplatzgrenze), die Gasdurchlässigkeit, die Wärmedurchlässigkeit und die Aufnahmefähigkeit für Feuchtigkeit. Zur Bestimmung dieser Werte dient eine Reihe von Spezialapparaten, die teils im kgl. Materialprüfungsamte zu Groß-Lichterfelde, teils in den Laboratorien der großen Kautschukwarenfabriken ausgebildet wurden.

Die Anforderungen, die bei den deutschen Militärluftschiffen an die Ballonstoffe gestellt werden, sind folgende (nach WOLF-CZAPEK):

	Gewicht f. d. <i>qm</i>	Zerreißfestigkeit f. d. Breitenmeter	Zerplatzfestigkeit
Freiballons	nicht mehr als 280–285 g	mindestens 450–800 kg	mindestens 0,4 <i>Atm.</i>
Drachenballons	280–285 g	900–1000 kg	0,6 <i>Atm.</i>
Kraftballons	bis 340 g	1400 kg	0,45 <i>Atm.</i>

Der Gasverlust soll bei allen Ballonstoffen weniger als 10 l innerhalb 24 Stunden auf 1 qm Stoff und bei einem Druck von 30 mm Wassersäule sein. Bei wechselnder Temperatur steigt der Gasverlust unter Umständen auf mehr als das Doppelte des obigen Wertes, ferner dringt Luft in den Ballon ein, sobald kein Überdruck mehr darin vorhanden ist. Um den Lufteintritt zu verhindern, verbindet man den Ballon bisweilen während der Nacht mit einer sog. „Ballonamme“ (vgl. auch unter „Ballongase“).

Zur Bestimmung der Zerreißfestigkeit der Ballonstoffe benutzt man ebenso wie

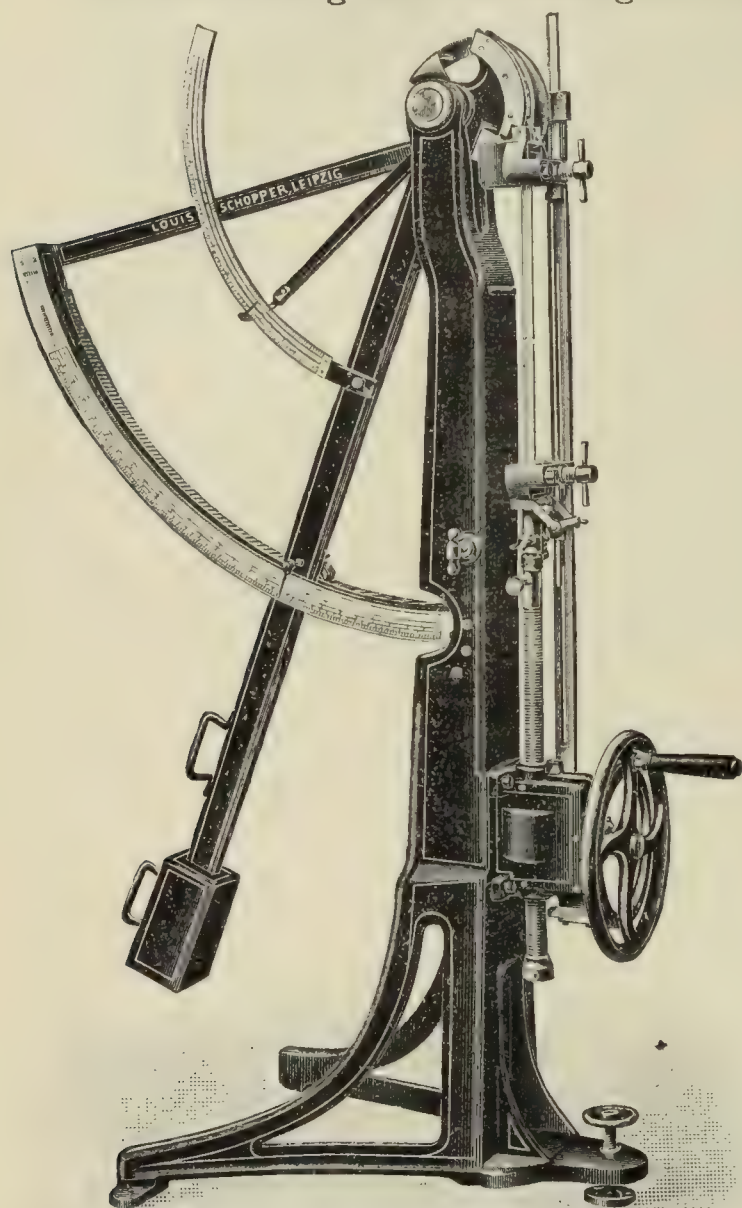


Abb. 72.

in der Textil- und Papierindustrie allgemein den Festigkeitsprüfer von SCHOPPER, der für Hand-, Wasser- oder elektrischen Antrieb eingerichtet ist und auch mit einem selbsttätigen Schreibapparat versehen werden kann. Abb. 72 zeigt einen solchen Apparat für Handantrieb, der zur Untersuchung von Stoffproben von 50 mm Breite und 100–400 mm Länge bestimmt ist.

Der gerade doublierte Stoff wird nach zwei zueinander senkrechten Richtungen geprüft, während bei dem Diagonalstoff eine Prüfung nach allen vier Richtungen der Fäden erforderlich ist.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, muß man die Prüfung der Stoffe in einem Raum mit möglichst konstanter Luftfeuchtigkeit (etwa 65 %) vornehmen. Die Festigkeit wird in der Praxis in kg auf 1 m Stoffbreite angegeben (vgl. obige Tabelle).

Eine wichtige Ergänzung der so ermittelten Festigkeitswerte erhält man durch den Zerplatzversuch. Die bisher hierzu benutzten Apparate waren sehr einfach gebaut und bestanden in der Hauptsache aus

einer Trommel von etwa $\frac{1}{2}$ m Durchmesser, auf die der Stoff gespannt wurde und die dann mit Preßluft gefüllt wurde. Für genaue vergleichende Messungen eignet sich besonders der im kgl. Materialprüfungsamt in Lichterfelde benutzte Zerplatzapparat von MARTENS, der den Druck und die Wölbböhe des Stoffes selbsttätig aufzeichnet und kreisförmige oder auch eckige Stoffproben von 0,01–0,3 qm Fläche zu untersuchen gestattet. Der Apparat (Abb. 73) besteht aus einem mit Preßluft zu füllenden Behälter mit einer Gummiauflage, auf die die Stoffproben mit Hilfe von Ringen gasdicht aufgepreßt werden. Die Preßluft wird aus Stahlflaschen entnommen und ihr Zufluß durch ein Ventil geregelt. Das eine der beiden Manometer zeigt den Druck in den Flaschen an, das

zweite den Zerplatzdruck (in kg/qcm). Die bis zum Moment des Zerplatzens erreichte Wölbhöhe des Stoffes (in cm) wird durch einen Schreibstift auf einer Trommel aufgezeichnet, die sich entweder proportional dem die Wölbung erzeugenden Luftdruck oder proportional der Zeit dreht. Ein Befeuchten der Stoffproben während der Zerplatzprobe mit Seifenlösung, wie es bisweilen zum Nachweis undichter Stellen geschieht, liefert durchaus falsche Resultate, da auch bei der Zerplatzprobe die Luftfeuchtigkeit von großem Einfluß ist. Mit Hilfe des Apparates von MARTENS wurde die mittlere Zerplatzfestigkeit einer Reihe von diagonal doublierten Ballonstoffen zu 10–18 kg/qcm ermittelt (MEMMLER und SCHOB).

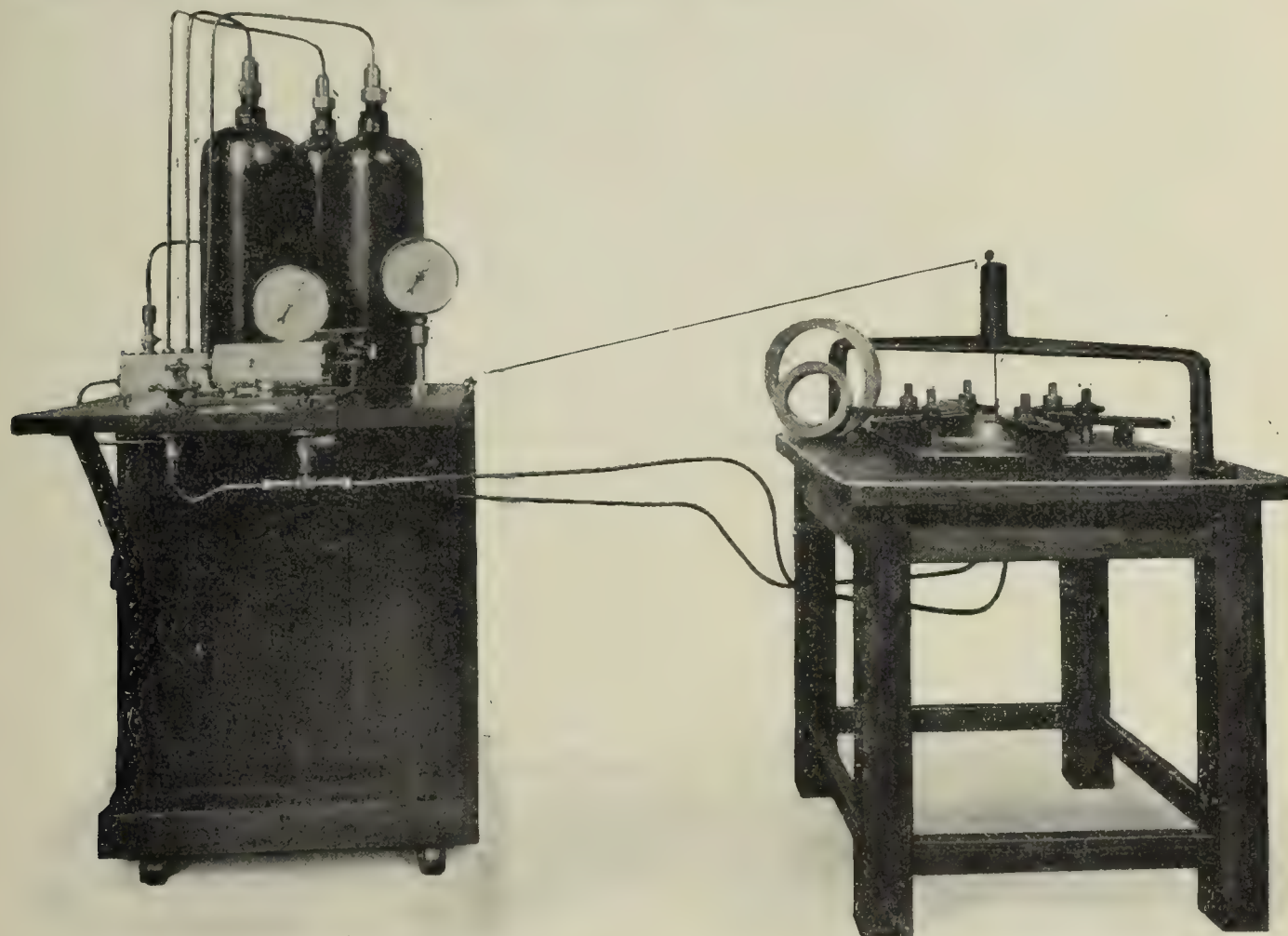


Abb. 73.

Weiter ist für die Bewertung der Ballonstoffe die Gasdurchlässigkeit von großer Bedeutung. Zu ihrer Bestimmung verwendet man in der Industrie in der Regel die Gaswage von RENARD-SURCOUF. Da jedoch mit diesem Apparat nicht ganz einwandfreie Ergebnisse erhalten werden, bestimmt man im Materialprüfungsamt die Gasdurchlässigkeit der Stoffe mit einem von HEYN angegebenen Apparat, bei dem die Stoffprobe zwischen zwei trichterförmigen Glasgefäßen gasdicht eingespannt wird. Während in dem einen Gefäß Wasserstoff zirkuliert, wird aus dem anderen der diffundierte Wasserstoff mittels einer Luftpumpe abgesaugt, über erhitzten Palladiumasbest geleitet und das gebildete Wasser absorbiert und gewogen. Mit diesem Apparat wurden im Materialprüfungsamt bisher Werte erhalten, die zwischen 12,2 und 47,9 l in 24 Stunden und für 1 qm Stoff schwanken.

Schließlich wird auch noch die Wärmedurchlässigkeit der Stoffe ermittelt. Bei dem hierfür konstruierten Apparat von BAUER werden stets 4 Stoffproben zugleich über Holzgefäße gespannt und dem starken Sonnenlicht ausgesetzt. Mit Hilfe

von Thermoelementen wird die Temperaturzunahme im Innern der mit einem schwarzen Anstrich versehenen Holzgefäße ermittelt.

Mit Hilfe der genannten Apparate ist seit einiger Zeit eine umfassende Untersuchung der im Handel befindlichen Ballonstoffe im Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde im Gange, deren Ergebnisse um deswillen von besonderem Interesse sein werden, weil dabei auch der wichtige Einfluß des Alterns, d. h. die Veränderung der Ballonstoffe unter der Wirkung von atmosphärischen und mechanischen Beanspruchungen, festgestellt werden soll.

Literatur: a) Bücher: A. MARTENS, Über die technische Prüfung des Kautschuks und der Ballonstoffe im Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde. Berlin 1911. — K. W. WOLF-CZAPEK, Der Kautschuk, seine Gewinnung und Verarbeitung. Berlin 1912. — b) Zeitschriften: K. MEMMLER und A. SCHOB, Beiträge zur Prüfung von Ballonstoffen. (Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde 1912, 202–212.) — G. HÜBENER, Ballon- und Aeroplanstoffe, (*Kunststoffe* 1913, 385.) — A. SANDER, Neuere Materialien für den Luftschiffbau. *Dingler* 326, 518, 538 [1911].
A. Sander.

Balsame und Harze sind in Wasser unlösliche pflanzliche Exkrete, die nicht mehr in den Stoffwechsel des Pflanzenkörpers zurücktreten. Sie sind entweder bei gewöhnlicher Temperatur weich (Weichharze oder Balsame) oder erweichen erst beim Erwärmen (Hartharze). Die Bildung der Balsame und Harze erfolgt in der Regel in schizogenen¹ Sekretbehältern — so entstehen beispielsweise die wichtigsten aller Harze, die Coniferenharze — oder in Sekretbehältern, welche von der schizogenen Form etwas abweichen, ferner auch in besonderen Harzzellen. In allen diesen Fällen ist eine besondere Schicht vorhanden, welche das Harz erzeugt. Eine wesentlich seltenere Art der Harzbildung ist die in lysigenen² Sekretbehältern, wobei die benachbarten Gewebeschichten in die Harzmetamorphose mit hineingezogen werden. Zwischen diesen Hauptformen finden sich als Übergänge die sog. schizo-lysigenen Exkretbehälter.

In biologischer Hinsicht dienen die Harze in erster Linie als Mittel zum Wundverschluß, weshalb es einleuchtet, daß ein technisch ergiebiger Harzfluß erst nach ausgedehnter Verwundung der Pflanze eintritt. Als eine weitere Aufgabe der Harze wird ihre Befähigung als Abwehrmittel gegen Tierfraß wie gegen zu starke Transpiration betrachtet.

In physiologischer Beziehung unterscheidet man physiologische Harze, welche sich in der Pflanze auch unter normalen Verhältnissen bilden, und pathologische, welche erst infolge von Verwundungen entstehen. Die Mehrzahl der Harze, so auch der Terpentin und die übrigen Coniferenharze sind pathologischen Ursprungs. Hinsichtlich des Alters der Harze unterscheidet man endlich rezente und fossile; zu den letztgenannten gehört der Bernstein und der gegrabene Kopal.

Die sich bei der Harzbildung abspielenden chemischen Vorgänge sind noch nicht hinreichend erforscht. Die landläufige Annahme, daß die Harze durch Oxydation ätherischer Öle entstehen, läßt sich jedenfalls nicht in allgemein gültigem Umfang aufrecht erhalten, wenn es auch feststeht, daß bei der Oxydation ätherischer Öle harzartige Körper auftreten. Daß indessen bei der Harzbildung Oxydationsvorgänge im Spiele sind, ist sehr wahrscheinlich, ebenso, daß dabei gewisse

¹ Schizogen (*ορίζω* ich spalte) heißen jene Sekreträume der Pflanzen, deren Entstehung darauf zurückzuführen ist, daß innerhalb einer bestimmten Zellengruppe ein Intercellularraum entsteht. Die den Raum begrenzenden Zellen werden zu sezernierenden Zellen umgewandelt und ergießen ihr Sekret in den Hohlraum.

² Lysigen, d. i. durch Lösung entstanden, nennt man in der Pflanzenanatomie jene Sekreträume, welche nicht von sezernierenden Zellen umgeben sind, sondern, einem Abszeß vergleichbar, in der Art entstehen, daß in einer Gruppe sekretführender Zellen die Membranen aufgelöst werden. Die dadurch gebildeten Räume können sich bedeutend vergrößern, indem die Nachbarzellen mit in die Lösung einbezogen werden.

Fermente beteiligt sein mögen. Nach einer anderen Ansicht sollen bei der Harzbildung auch Kondensationsvorgänge stattfinden, was im Hinblick auf die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen bzw. Kresolen, welche Körper mit harzartigen Eigenschaften darstellen, auch durchaus einleuchtet.

Die physikalischen Eigenschaften der festen Harze sind folgende: Die äußere Form ist amorph, die Grundmasse ist meist homogen, durchsichtig oder undurchsichtig, häufig mehr oder minder mechanisch verunreinigt, bei manchen Arten mit Krystallen durchsetzt. Die Oberfläche ist in der Regel nicht charakteristisch, glatt oder durch Verwitterung mehr oder weniger rauh. Bei den fossilen Kopalen ist sie gänsehautartig runzelig. Die Konsistenz der Harze ist klebrig bis hart, die Farbe weiß, d. h. farblos, bis braun. Viele Harze sind geruchlos, andere besitzen einen spezifischen Geruch. Alle sind schmelzbar; der *Schmelzp.* schwankt zwischen 75 und 360°. Sie verbrennen mit rußender Flamme. In Wasser sind die Harze unlöslich, mit Ausnahme der Gummiharze, welche in Wasser lösliche Anteile besitzen. In Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und andern organischen Lösungsmitteln sind die Harze ganz oder zum Teil löslich, im Gegensatz zu den Gummiarten, welche darin unlöslich sind. Manche Harze werden durch Petroläther aus ihren Lösungen wieder abgeschieden. Von den Fetten unterscheiden sich die Harze dadurch, daß sie auf Papier nicht, wie jene, einen Fettfleck erzeugen.

Chemische Eigenschaften. Die Harze werden nicht ranzig. Sie sind schwer spaltbar und geben bei der Spaltung nicht Glycerin und Fettsäuren wie die Fette, sondern aromatische Säuren oder Harzsäuren und Alkohole. Sie sind daher im allgemeinen als Ester aromatischer Substanzen oder spezifischer Harzsäuren zu betrachten, wovon diejenigen Harze eine Ausnahme machen, welche ausschließlich aus Harzsäuren bestehen. Außerdem enthalten manche Harze indifferente Körper von nicht bekannter Zusammensetzung.

Die Hauptbestandteile der Harze sind nach TSCHIRCH die folgenden: 1. Resinotannole oder Tannole, gerbstoffhaltige, aromatische Harzalkohole (Phenole) mit meist einer Hydroxylgruppe, die sich teils frei, teils als Ester, als Tannolresine, finden. Sie sind gebunden an Benzoessäure oder Zimtsäure oder Paracumarsäure oder bei der Gruppe der Benzharze, an Salicylsäure, Ferulasäure, Umbelliferon bei der Gruppe der Umbelliferenharze. — 2. Resinole, farblose Harzalkohole mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, zum Teil gut krystallisierend. Sie finden sich teils frei, teils als Ester, als Resinolresine. 3. Resinolsäuren, Harzsäuren, die zum Teil sehr schön krystallisieren, deren Lösungen schwach sauer reagieren, die mit Metallen zum Teil krystallisierende Salze bilden und sich fast immer frei im Harze finden. Sie bestimmen den Charakter der Coniferenharze und finden sich auch in den Harzen der Caesalpinioideen. — 4. Resene, indifferente, relativ sauerstoffarme Substanzen, die vielleicht zu den Terpenen in Beziehung stehen. Sie sind resistent gegen Reagenzien, unlöslich in Alkalien. Sie sind weder Säuren noch Alkohole oder Ketone. Sie bestimmen den Charakter der Burseraceen- und Dipterocarpeenharze. — 5. Glucorepine, Harzester, die bei der Hydrolyse Zucker abspalten. — 6. Resine. Mit diesem Namen werden die Harzester bezeichnet; Tannolresine = Resinotannolester; Resinolresine = Resinolester. Hierbei sind nicht berücksichtigt die sog. „Beisubstanzen“, Körper, welche den eigentlichen Harzkörper, das sog. Reinharz, begleiten. Dazu gehören u. a. Gummi und Enzyme, ferner die unter dem Namen ätherische Öle zusammengefaßten Körper, Bitterstoffe, dann aromatische Säuren, Alkohole, Aldehyde (z. B. Vanillin), flüssige Ester, die nicht

den Charakter von Harzestern tragen, wie beispielsweise das Cinnamon im Peru- und Tolubalsam. Den Beisubstanzen kommt meist ein therapeutisch wichtiger Wert zu. Auf Grund der chemischen Zusammensetzung hat TSCHIRCH die Harze in die Gruppen der Resinotannolharze, Resenharze, Resinolsäureharze, Resinolharze, Aliphatoresine (aliphatische oder Fettharze), Chromoresine (Farbharze), Enzymoresine, Glucioresine, Lactoresine und Pseudoresine eingeteilt.

Hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung ist bemerkenswert, daß die Harze nur aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoffverbindungen bestehen und Stickstoff nur selten, u. zw. wohl nur als Bestandteil zufälliger Beimischungen enthalten.

Bei der Analyse der Harze hat sich herausgestellt, daß man eine für alle Harze gemeinsam gültige Methode nicht benutzen darf, daß man vielmehr individuell verfahren muß. Ein brauchbarer sog. analytischer „Gang“ existiert trotz aller Versuche zur Aufstellung eines solchen bisher noch nicht. Man bestimmt in der Regel den Schmelzpunkt, das spez. Gew., den Aschen- und Feuchtigkeitsgehalt (diesen durch Trocknen über Schwefelsäure), die Löslichkeit in den oben genannten Lösungsmitteln, wie in 80%iger Chloralhydratlösung, auch in Epichlorhydrin bzw. Dichlorhydrin, die Säurezahl, die Verseifungszahl, die Harzzahl, die Gummizahl, die Ester-, Äther- und Anhydridzahlen, die Acetyl-, Carbonyl- und Methylzahl, die isolierten Harzsäuren, Harzalkohole und ihre Kennzahlen. Mit diesen Arbeiten hat sich hauptsächlich K. DIETERICH beschäftigt, weshalb bezüglich der Einzelheiten auf sein Werk: Analyse der Harze, verwiesen werden muß.

Unter Säurezahl versteht DIETERICH die Anzahl *mg KOH*, welche die freie Säure von 1 g Harz bei der direkten oder Rücktitration zu binden vermag. Die Säurezahl der flüchtigen Anteile drückt die Anzahl *mg KOH* aus, welche 500 g Destillat von 0,5 g Gummiharz (Ammoniacum, Galbanum), mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermag. — Die Verseifungszahl bedeutet die Anzahl *mg KOH*, welche 1 g Harz bei der Verseifung auf kaltem oder heißem Wege zu binden vermag. — Die Harzzahl bezeichnet die Anzahl *mg KOH*, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionierten Verseifung mit nur alkoholischer Lauge zu binden vermag. — Die Gesamt-Verseifungszahl (fraktionierte Verseifung) bedeutet die Anzahl *mg KOH*, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionierten Verseifung unter aufeinanderfolgender Behandlung mit alkoholischer und wässriger Lauge in summa zu binden vermag. — Die Gummizahl ist die Differenz von Gesamtverseifungs- und Harzzahl. — Die Esterzahl ist die Differenz von Acetylverseifungs- und Acetyl-Säurezahl. — Die Carbonylzahl entspricht den Prozenten Carbonylsauerstoff der angewendeten Substanz. — Die Methylzahl bezeichnet die Menge Methyl, welche 1 g Harz ergibt.

Zur Bestimmung der Säurezahl wird 1 g der Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und unter Zusatz von Phenolphthalein mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ oder $\frac{n}{10}$ -Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. — Verseifungszahl. Auf heißem Wege wird bei vollständig löslichen Harzkörpern 1 g der Substanz gelöst, mit 25 *ccm* alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stunde im Dampfbade im Sieden erhalten und nach Verdünnung mit Alkohol mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurücktitriert. Auf kaltem Wege versetzt man 1 g des Harzes in einer Glasstöpselflasche von 500 *ccm* Inhalt mit 50 *ccm* Benzin (*spez. Gew.* 0,700 bei 15°) und 50 *ccm* alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge, läßt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und titriert dann mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurück. Zur Bestimmung der Jodzahl löst man 1 g Harz im Wasserbade am Kühlrohr in 50 *ccm* Alkohol, läßt erkalten, versetzt mit 25 *ccm* HÜBLScher Jodlösung, gibt nach 24 Stunden Jodkalium hinzu, verdünnt mit dem 5-6fachen Volumen Wasser und titriert den Jodüberschuß zurück.

Viele Harze erfordern eine von obigem Schema stark abweichende Behandlung, über welche das genannte DIETERICHsche Werk Auskunft gibt. Zur Isolierung und Charakterisierung der einzelnen Harzbestandteile schlägt TSCHIRCH verschiedene Wege ein. Er schüttelt beispielsweise ätherische Lösungen der Harze mit Salzlösungen aus, zunächst mit Sulfitlauge, dann mit sehr verdünnter Sodalösung oder sehr verdünnter Kalilauge. Oder er fällt alkoholische Lösungen mit Petroläther oder Äther oder Wasser, oder er scheidet Kaliverbindungen durch Kali in Substanz bzw. Harzester durch Kohlensäure ab. Schwer verseifbare Ester verseift er durch Wasserdampf oder im Autoklaven, teils mit, teils ohne Zusatz von Alkalihydroxyd oder -carbonat bzw. Schwefelsäure. Bei den Coniferenharzen schüttelt er das in Äther gelöste Produkt nacheinander bis zur völligen Erschöpfung mit Ammoniumcarbonatlösung, Sodalösung und sehr verdünnter Kalilauge aus. Aus der Ätherlösung wird dann der Äther abgedunstet, das Öl mit Dampf übergetrieben und das Resen mit verdünntem Kali unter Dampfdurchleiten behandelt. Bisweilen waren hunderte von Ausschüttelungen nötig, bevor

Erschöpfung eintrat. Meist geht TSCHIRCH von einer ätherischen Lösung aus und benutzt die fraktionierte Ausschüttelung, die fraktionierte Fällung, die fraktionierte Krystallisation; weniger zieht er die fraktionierte Extraktion heran. Die ausgefällten Produkte unterwirft TSCHIRCH dann einer Untersuchung mit Hilfe der Elementaranalyse und stellt entsprechende Formeln auf.

Eine allgemein gültige Methode läßt sich auch für diese Arbeiten nicht aufstellen, bezüglich der Einzelheiten muß auf das große Werk von TSCHIRCH (s. Literatur), wie auf seine und seiner Schüler im *A. Ph.* niedergelegten Arbeiten verwiesen werden. Übrigens bezeichnet TSCHIRCH selbst seine Methode als „keine ideale“.

Eine Identifizierung der Harze mit Hilfe gewisser Farbenreaktionen ist nur in wenigen Fällen möglich. Hierher gehören die Cholesterinreaktion mancher Terpenharze, die STORCH-MORAWSKISCHE Farbreaktion (vorübergehende blauviolette oder rote Färbungen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure), die ELLRAMSche Vanillin-Schwefelsäurereaktion (*Ch. Ztg.* 1999, Rep. 171), die Reaktionen der Umbelliferenharze mit Salzsäure und Salpetersäure, die Zimtsäurereaktion mancher Benzharze u. s. w.

Verwendung: Die Harze werden in ausgedehntem Maße in der Technik verwendet, besonders in der Lackindustrie (s. Firnisse und Lacke), in der Papierindustrie zur Herstellung von Harzseifen, ferner für Kitte (s. diese) sowie für die als Vehikel für manche Desinfektionsmittel gebrauchten Harzseifen. Die vielseitige pharmazeutische bzw. medizinische Verwendung tritt quantitativ dagegen zurück.

Die Einteilung, nach welcher der im folgenden abgehandelte Stoff geordnet ist, entspricht weniger rein wissenschaftlichen, als mehr praktischen Gesichtspunkten. Es ist die althergebrachte Einteilung in Balsame und Harze, unter diesen wieder in Gummiharze und die eigentlichen Harze.

I. Balsame.

Unter Balsamen versteht man nach BAMBERGER entweder natürliche Lösungen gewöhnlicher Harze, die, wie beispielsweise der Canadabalsam, so reich an ätherischem Öl sind, daß sämtliche harzigen Bestandteile oder doch ein erheblicher Teil davon in Lösung gehalten werden, oder solche Sekrete, welche der Hauptsache nach aus flüssiger, den Harzen nahestehender Substanz bestehen, wie beispielsweise der Perubalsam. Die Balsame besitzen meist einen starken, spezifischen Geruch.

1. Acajoubalsam stammt aus den Früchten von *Anacardium occidentale* L., dem in Westindien und Brasilien heimischen Acajoubaume, einer Anacardiacee, aus deren Fruchtschale er gewonnen wird. Er ist kein eigentlicher Balsam, sondern ein an der Luft trocknendes Öl von scharfem Geschmack und bräunlicher Farbe. In dem Öl wurde Anacardsäure und Cardol aufgefunden.

Anwendung: Technisch zum Schwarzfärben von Paraffinkerzen, als Schutzmittel gegen Ameisen, medizinisch zu Einreibungen gegen Rheumatismus.

2. Canadabalsam (Canadischer Terpentin) stammt von *Abies canadensis* (L.) Miller und anderen Arten nordamerikanischer Coniferen, so wahrscheinlich auch von *Abies balsamea* Marschall (*Pinus balsamica* L.), *Pinus Fraseri* Pursh u. a. Der Balsam wird im Juni und Juli mit Hilfe von Kannen gesammelt, die in eine scharfrandige Lippe ausgezogen sind; letztere wird in diejenigen Stellen der Rinde gestoßen, welche mit Balsam gefüllte Anschwellungen zeigen. Ein Mann erntet pro Tag ca. 2½ kg Balsam. Die Hauptstapelplätze, Montreal und Quebec, exportieren jährlich 20–30000 kg Balsam.

Eigenschaften: Der Canadabalsam ist im frischen Zustande farblos, klar und dickflüssig. $D_{15} 0,9984$. Er ist löslich in Äther, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Terpeninöl, Schwefelkohlenstoff und Toluol, zum größten Teile löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton. Eisessig, Essigäther und Petroläther. Der Geschmack ist bitter, der Geruch aromatisch, terpentinartig. Beim Trocknen an der Luft gibt der Balsam einen durchsichtigen Lack und wird dabei gelb bis bräunlich. Auch bei längerem Stehen dunkelt die Farbe etwas nach.

Bestandteile: Nach BRÜNING enthält der Canadabalsam 23–24% eines infolge der Anwesenheit von l-Pinen linksdrehenden, bei 160–167° übergehenden ätherischen Öls, 13% Canadinsäure, $C_{16}H_{34}O_2$, 0,3% Canadolsäure, $C_{19}H_{28}O_2$, und Canadinolsäure, $C_{19}H_{30}O_2$, ferner ein Resen der Zusammensetzung $C_{21}H_{40}O$. Die trockene Destillation liefert Essigsäure, Ameisensäure und Bernsteinsäure.

Anwendung: Der Canadabalsam findet Verwendung in der feinen Lackindustrie, ferner zum Kitten von optischen Linsen, besonders aber als mikroskopisches Einbettungsmittel, u. zw. wegen seiner Durchsichtigkeit, wegen seiner Eigenschaft, beim Trocknen durchsichtig zu bleiben, sowie besonders wegen seines eigentümlichen Lichtbrechungsvermögens, das sich beispielsweise bei der Untersuchung von Stärkekörnern angenehm bemerkbar macht, indem diese im Canadabalsam deutlich hervortreten, während sie in allen anderen Einbettungsmitteln undeutlich werden oder verschwinden.

3. Copaivabalsam. Sämtliche echten Copaivabalsame stammen von südamerikanischen Copaiferaarten, einer Gattung der Caesalpiniaceen. Es kommen in Frage *C. Jacquinii* für Venezuela, *C. Langsdorfii* für Brasilien; andere Arten sind von untergeordneter Bedeutung. Das *D. A. B.* führt als hauptsächliche Stammpflanzen an: *C. officinalis* L., *C. guyanensis* Desfontaines und *C. coriacea* Martins. Die Gewinnung erfolgt durch Anhauen des Stammes bis ins Kernholz und Einschieben eines Rindenstücks in die Wunde, worauf der Balsam in ein Blechgefäß läuft. Eine solche „Kammer“ liefert nach CROSS bis 50 l Balsam.

Eigenschaften: Das *D. A. B.* beschreibt den Copaivabalsam als eine klare, dickliche, gelbbraunliche, nicht oder nur schwach fluoreszierende Flüssigkeit von eigenartigem, würzigem Geruch und scharfem, schwach bitterem Geschmack. Copaivabalsam gibt mit Chloroform und absolutem Alkohol klare oder schwach opalisierende Lösungen. Gleiche Raumteile Copaivabalsam und Petrolbenzin mischen sich klar. Auf weiteren Zusatz von Petrolbenzin wird die Mischung flockig trübe. *Spez. Gew.* 0,980–0,990. Säurezahl 75,8–84,2. Verseifungszahl 84,2–92,7. Zur Prüfung auf Gurjunbalsam versetzt man eine Lösung von 3 Tropfen Copaivabalsam in 3 ccm Essigsäure mit 2 Tropfen frisch bereiteter Natriumnitritlösung und schichtet die Lösung vorsichtig auf 2 ccm Schwefelsäure, worauf sich innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde die Essigsäureschicht nicht violett färben darf. Zur Prüfung auf fette Öle erwärmt man 1 g Copaivabalsam auf dem Wasserbade 3 Stunden lang; nach dem Abkühlen muß ein sprödes Harz zurückbleiben. Andere Verfälschungen sind Styrax, Kolophonium, Terpentine u. s. w.

Bestandteile: Der Maracaibobalsam enthält 40–60% ätherisches Öl der Formel C_5H_8 und 40–60% Harz, welches meist aus amorphen Säuren besteht und in Alkohol, Benzol und Amylalkohol leicht löslich ist. Ferner enthält der Balsam Metacopaivasäure von der Zusammensetzung $C_{22}H_{34}O_4$ und Bitterstoff. – Der Para-(Maranhão)-Copaivabalsam ist nach TSCHIRCH dünnflüssig, aromatisch, von kratzendem Geschmack. *Spez. Gew.* 0,92, Säurezahl 19,4, Esterzahl 7,4, Jodzahl 193,4. Er ist klar mischbar mit Äther, Aceton, Chloroform und wenig absol. Alkohol, unter Trübung mit einem Überschuß von absol. Alkohol; er enthält eine Säure, die Paracopaivasäure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_3$ und eine Homoparacopaivasäure von derselben Formel, sowie zwei Resene. – Der Angostura-Copaivabalsam besitzt nach PRAEL das *spez. Gew.* 0,980–1,009, nach DIETERICH die Säurezahl 75,87–83,50, die Esterzahl 0,94–17,38, die Verseifungszahl 91,54–98,08. – Der Bahia-Copaivabalsam besitzt nach PRAEL das *spez. Gew.* 0,980, einen Harzgehalt von 59,80% und 40,20% ätherisches Öl vom *spez. Gew.* 0,908. VAN ITALLIE fand: *Spez. Gew.* 0,960, ätherische Öle 61,93%, Säurezahl 57,90, Verseifungszahl 67,40. – Carthagena-Copaivabalsam hat nach PRAEL ein *spez. Gew.* von 0,956, ätherisches Öl 53,80%, nach BECKKURTS und BRÜCHE ein *spez. Gew.* von 0,988, eine Säurezahl von 88,9, eine Verseifungszahl von 88,9, nach K. DIETERICH eine Säurezahl von 87,75, bzw. 88,23, eine Esterzahl von 4,55, bzw. 4,67, eine Verseifungszahl von 92,30–92,90. – Maturin-Copaivabalsam hat nach PRAEL das *spez. Gew.* 0,983, enthält 55% Harz und 45% ätherisches Öl vom *spez. Gew.* 0,898, nach DIETZE die Säurezahl 78,17, die Esterzahl 4,26, die Verseifungszahl 82,43.

Anwendung: Der Copaivabalsam wird in der Medizin wie in der Technik verwandt, hier zu Pauspapieren, zu Lackfirnissen, in der Kunstmalerei u. s. w.

4. Gurjunbalsam bildet das hauptsächlichste Fälschungsmittel des Copaivabalsams (Holz-Öl, Wood-Oil, Gardschanbalsam) und stammt von einer Reihe vorder- und hinterindischer Dipterocarpus-Arten. Unter den ungefähr 25 gurjunbalsamführenden Arten sollen Dipterocarpus alatus Roxb., D. turbinatus Gaertn. und D. laevis besonders ergiebig sein. Man gewinnt den Balsam, indem man in die Stämme tiefe Löcher macht und in diese glühende Holzkohle bringt. Ein großer Baum soll nach ROXBURGH in einem Jahre 130–180 l Balsam liefern, dann aber zugrunde gehen.

Eigenschaften: Der Gurjunbalsam ist eine rotbraune, fluoreszierende Flüssigkeit von copaivabalsamähnlichem Geruch und scharf bitterem Geschmack. *Spez. Gew.* 0,947–0,964. Er ist löslich in starkem Alkohol, Chloroform, Essigäther, Benzol und Terpentinöl; in Äther, Petroläther und Schwefel-

kohlenstoff ist er fast vollständig löslich. DIETERICH fand: Säurezahl 6,5–7,4, Esterzahl 10,30–11,21, Verseifungszahl 16,80–18,60.

Bestandteile: Der Gurjunbalsam enthält 47–72% ätherisches Öl, welches nach FLÜCKIGER um 35–130° nach links dreht, nach TSCHIRCH aber optisch inaktiv ist und bei 255° siedet, ferner enthält er Bitterstoff, ein Resen (Gurjoresen) der Formel $C_{17}H_{18}O_2$, ein Gurjuresinol der Zusammensetzung $C_{15}H_{25}OH$, eine Gurjuresinolsäure, $C_{16}H_{26}O_4$, und andere Harzbestandteile.

Anwendung: Der Gurjunbalsam dient zur Verfälschung von Copaivabalsam und ätherischen Ölen sowie besonders zur Lackfabrikation.

5. Illurinbalsam (afrikanischer Copaivabalsam). Abstammung: Wahrscheinlich von *Hardnickia Mannii*, einer westafrikanischen Caesalpiniacee.

Eigenschaften: Braune, grün fluoreszierende Flüssigkeit von aromatischem, dem des Copaivabalsams nicht ähnlichem Geruch und bitterem kratzenden Geschmack. *Spez. Gew.* nach GEHE 0,990, Säurezahl 57,60, Harzrückstand 56%. Nach TSCHIRCH: Säurezahl 55,5, Esterzahl 8,3, Jodzahl 167,1. Klar mischbar mit Chloroform, Benzol, Toluol und wenig Äther. Petroläther im Überschuß gibt Fällung. Er enthält 2–3% Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_3$ und andere nicht näher charakterisierte Harzbestandteile.

Anwendung wie Gurjunbalsam bzw. Copaivabalsam.

6. Mekkabalsam (Gileadbalsam, Opobalsamum), der „Balsam“ der Bibel, stammt von *Commiphora Opobalsamum* (L.) Engl., einer arabischen Burseracee. Die beste Sorte wird gewonnen, indem man die Zweige des Balsamstrauches abbricht, worauf der Balsam ausfließt. Andere Sorten werden durch Einschnitte in die Zweige oder durch Auskochen der Zweige erhalten.

Eigenschaften: Ein zuerst dünn-, später dickflüssiger, nach Terpentin und zugleich etwas citronenartig riechender Balsam von bitterlichem, etwas brennendem Geschmack, löslich in Äther, Aceton und Essigsäure, trüb löslich in Alkohol, Petroläther, Benzol, Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff. Ein frischer Mekkabalsam zeigte nach K. DIETERICH eine Säurezahl von 39,84 bzw. 39,96, eine Esterzahl von 101,10 bzw. 101,39, eine Verseifungszahl von 140,94 bzw. 141,35. Bei altem Balsam ist die Säurezahl bzw. die Verseifungszahl höher, die Esterzahl niedriger. Frischer Balsam sinkt in Wasser zuerst unter, kommt dann an die Oberfläche und verbreitet sich hier in Gestalt einer milchigen Haut; alter Balsam sinkt im Wasser unter und kommt nicht mehr an die Oberfläche. Nach GOUBOURT bringt Mekkabalsam auf Papier keinen Fettfleck hervor und erhärtet nicht mit gebrannter Magnesia. 5 g Balsam geben mit 30 g 90%igen Alkohols eine milchartige Flüssigkeit, die nach 8–10 Tagen unter Abscheidung einer schleimigen Masse durchscheinend wird.

Bestandteile: Bei der Destillation des Balsams mit Wasserdämpfen erhielten TSCHIRCH und BAUR ein in der Hauptmenge zwischen 153 und 157° übergehendes Öl, in welchem Ester von verseifbaren Fettsäuren vorhanden waren, sowie zu den Resenen gehörende Harze.

Anwendung: Der Mekkabalsam spielte im Altertum wie jetzt noch im Orient eine bedeutende Rolle als universelles Heilmittel. Später diente er zu rituellen Zwecken. Augenblicklich wird im Occident eine begrenzte Menge wohl als Cosmeticum gebraucht. Neuerdings findet er als arzneiliches Spezial- und Allheilmittel wieder einige Verbreitung. Er ist nach HIRSCHSOHN vielen Verfälschungen unterworfen, so mit Ricinusöl, Chiosterpentin und Canadabalsam, die man mikroskopisch ermitteln kann, indem nämlich der echte Mekkabalsam Stärkekörner unter dem Mikroskop nicht erkennen läßt, wogegen diese bei verfälschtem Balsam mehr oder minder gut hervortreten.

7. Perubalsam. Das *D. A. B.* gibt als Stammpflanze *Myroxylon balsamum* L. Harms, var. *Pereirae* (Boyle) Baillon an, eine südamerikanische Papilionacee, Unterabteilung Sophoreae. Der Balsam wird fast ausschließlich in der südamerikanischen Republik San Salvador gewonnen, wo der Baum nach PREUSS (*B. D. Pharm. Ges.* 1900, 306) an der Balsamküste wächst und eine Höhe von 300–700 m bevorzugt. Zur Gewinnung des Balsams werden schon die kleinen Bäumchen in etwa 20–30 cm Höhe über dem Erdboden in einer Ausdehnung von 25:15 cm mit einem harten Gegenstande beklopft, worauf der Sammler die primäre Rinde ablöst. Nach einigen Tagen tritt etwas Balsam aus, der in einem Lappen aufgenommen wird. Dann werden die Wundstellen mit Fackeln geschwelt, worauf nach 8 Tagen reichlich Balsam austritt, der durch aufgeheftete Lappen aufgefangen wird. Dieser Balsam

ist der Lappenbalsam (Balsamo de trapo). Nun wird die gebrannte Stelle tief eingeschnitten, und zu stark gebrannte Stellen werden abgekratzt. Nach einigen Tagen tritt neuer Balsam aus, welcher 1–2 Lappen sättigt und Balsamo de contrapique genannt wird. Endlich wird von neuem erwärmt, worauf nochmals Balsam austritt. Wenn die Stelle erschöpft ist, wird die Rinde abgekratzt und ausgekocht, wobei man den Balsamo de cascara erhält. Der Balsam des Handels ist ein Gemisch des aus der Rinde wie aus den Lappen ausgekochten Balsams. Nach Entfernung der Rinde wird das darunter liegende Holz ebenfalls mit Fackeln bearbeitet und der Balsam in Lappen aufgefangen. Ältere Bäume werden bis zu einer Höhe von 7 m ausgebeutet. Die Bearbeitung einer Stelle dauert etwa 6 Wochen, die eines 5 m hohen Stammstückes etwa 2½ Jahre.

Eigenschaften: Das *D. A. B.* beschreibt den Perubalsam als eine dunkelbraune, in dünner Schicht klare, nicht Fäden ziehende, mit gleichen Teilen Weingeist klar mischbare, an der Luft nicht eintrocknende Flüssigkeit von eigenartig vanilleähnlichem Geruch und kratzendem, schwach bitterem Geschmack. *Spez. Gew.* 1,145–1,158, Verseifungszahl mindestens 224,6, Verseifungszahl des Cinnameins mindestens 235.

Prüfung: 1 g Perubalsam muß sich in einer Lösung von 3 g Chloralhydrat in 2 g Wasser klar lösen, andernfalls sind fette Öle vorhanden. Zur Bestimmung der Verseifungszahl wird eine Lösung von 1 g Perubalsam in 20 ccm Weingeist mit 50 ccm weingeistiger ½-Normalkalilauge versetzt und die Mischung eine halbe Stunde lang im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Dann verdünnt man mit 300 ccm Wasser, versetzt mit 1 ccm Phenolphthaleinlösung und ½-Normalsalzsäure bis zur Entfärbung, wozu höchstens 42 ccm erforderlich sein dürfen. Der Balsam soll mindestens 56% Cinnamein enthalten. Zur Bestimmung des Cinnameingehaltes wird eine Mischung von 2,5 g Perubalsam, 5 g Wasser und 5 g Natronlauge mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. 25 ccm der klaren Lösung (= 1,25 g Perubalsam) werden in einem gewogenen Kölbchen verdunstet, der Rückstand wird eine halbe Stunde lang bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Sein Gewicht muß mindestens 0,7 g betragen. Zur Bestimmung der Verseifungszahl des Cinnameins wird dieser Rückstand in 25 ccm weingeistiger ½-Normalkalilauge gelöst und eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, worauf nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung ½-Normalsalzsäure bis zur Entfärbung hinzugefügt wird. Verfälscht wird der Perubalsam mit fetten Ölen, Copaivabalsam, Gurjunbalsam, Styrax, Tolubalsam, Terpentin u. s. w. Die meisten Perubalsame des Handels sollen verfälscht sein.

Bestandteile: Guter Perubalsam enthält über 60% Cinnamein, welches zum größten Teile aus Benzoesäure-benzylester, zum kleineren Teile aus Zimtsäure-benzylester und einem von THOMS isolierten Alkohol, Peruvial, $C_{13}H_{22}O$, besteht, ferner enthält der Balsam freie Zimtsäure, Vanillin, Zimtsäure- und Benzoesäureester eines Peruresinotannols der Formel $C_{18}H_{20}O_5$.

Anwendung: Der Perubalsam findet vielseitige Verwendung in der Medizin, ferner in der Parfümerie- und Schokoladenfabrikation, als Zusatz zu Räuchermitteln u. s. w.

Weißer Perubalsam. Stammt wahrscheinlich von den Früchten von *Myroxylon peruiferum* oder *Myroxylon Pereirae*; er soll durch Auskochen der zerkleinerten Fruchtschalen gewonnen werden. Er stellt eine helle, terpentinartige Flüssigkeit dar, welche angenehm nach Cinnamein riecht, an der Luft dick wird und allmählich einen Bodensatz gibt. Er enthält nach THOMS und BILTZ: Myroxocerin, freie Zimtsäure, mit Zimtalkohol und Phenylpropylalkohol veresterte Zimtsäure und Kohlenwasserstoff.

Anwendung: Wie schwarzer Perubalsam, doch ist er für Europa nicht von Belang, da er kaum noch in den Handel kommt.

8. Storax ist nach dem *D. A. B.* der durch Auskochen und Pressen der Rinde und des Splintes verwundeter Stämme von *Liquidambar orientalis* Miller erhaltene Balsam. Er wird im südwestlichen Kleinasien gewonnen, indem die Rinde im Frühjahr angeschnitten wird, worauf der Balsam in die Rinde tritt, die dann im Herbst und Winter nebst dem darunterliegenden Holze abgeschabt und ausgekocht wird.

Eigenschaften und Prüfung: Roher Storax ist eine graue, trübe, klebrige, zähe, dicke Masse von eigenartigem Geruch. In Wasser sinkt roher Storax unter. Dabei zeigen sich an der Oberfläche des Wassers nur ganz vereinzelte, farblose Tröpfchen. Wird roher Storax mit wenig Wasser gekocht und das Wasser heiß abfiltriert, so scheiden sich bald nach dem Erkalten kleine Krystalle aus. Beim Erhitzen der heißen Lösung mit Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf. 10 g roher Storax geben mit dem gleichen Gewichte Weingeist eine graubraune, trübe, nach dem Filtrieren klare, Lackmuspapier rötende Flüssigkeit. Beim Verdampfen des Weingeistes und Trocknen des Rückstandes bei 100° müssen mindestens 6,5 g einer in dünner Schicht durchsichtigen, halbflüssigen, braunen Masse hinterbleiben. Diese muß in Benzol fast völlig, darf aber in Petrolbenzin nur teilweise löslich sein. Das Gewicht des beim Lösen von rohem Storax in siedendem Weingeist hinterbleibenden Rückstandes darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 2,5% betragen.

Gewöhnlich wird der Storax in gereinigtem Zustande verwendet. Man reinigt ihn durch Lösen in Weingeist, Filtrieren und Verjagen des Weingeistes.

Bestandteile: Styrol $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$, Zimtsäure, Styracin = Zimtsäure-zimtester $C_9H_7O_2 \cdot C_9H_9$, Zimtsäurephenylpropylester, Zimtsäureäthylester, Vanillin, Äthylvanillin, α - und β -Storesin $C_{35}H_{55}(OH)_3$, amorphes Harz, Spuren Benzoesäure und Zimtsäurestoresinester.

Anwendung: Als Räuchermittel, in der mikroskopischen Technik, früher zur Darstellung von Zimtsäure, in großen Mengen in der Medizin gegen Scabies.

Die Preßrückstände der Rinde sind unter der Bezeichnung Cortex Thymiamatis zu Räucherungen im Verkehr. Der aus dieser Ware durch Wasserdampf extrahierte und mit Weihrauch gemischte Balsam bildet die als *Styrax calamitus* bekannte Ware.

Amerikanischer Storax (Sweet gum) stammt von *Liquidambar styraciflua* L. und wird wie der orientalische Storax, aber auch zur Herstellung von Kaugummi verwendet.

9. Tolubalsam stammt von *Myroxylon balsamum* (L.) Harms var. *genuinum* Baillon, einer dem Perubalsambaum sehr nahestehenden, südamerikanischen Papilionacee. Zur Gewinnung werden nach TSCHIRCH am Stamm bis ins Holz reichende Einschnitte in Form eines Winkels gemacht, an dessen Scheitel man ein Bohrloch macht, dort die Rinde abhebt und ein Gefäß einklemmt. Der im frischen Zustande flüssige Balsam wird dann meist in runde Blechbüchsen umgefüllt, wo er erhärtet.

Eigenschaften und Prüfung: Nach dem D. A. B. ist der Tolubalsam eine bräunliche-krystallinische Masse, die nach dem Austrocknen zu einem gelblichen Pulver zerreiblich ist. Er riecht würzig, schmeckt wenig kratzend, ist in Weingeist, Chloroform und Kalilauge klar, in Schwefelkohlenstoff nur wenig löslich. Die weingeistige Lösung rötet Lackmuspapier. Säurezahl 112,3 bis 168,5; Verseifungszahl 154,4 bis 190,9. Zur Bestimmung der Säurezahl löst man 1 g Tolubalsam in 50 ccm Weingeist, gibt 10 ccm weingeistige $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 200 ccm Wasser hinzu und versetzt die Lösung nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure bis zur Entfärbung, wozu 4 bis 6 ccm erforderlich sein müssen. Zur Bestimmung der Verseifungszahl löst man 1 g Tolubalsam in 50 ccm Weingeist, gibt 20 ccm weingeistige $\frac{n}{2}$ -Kalilauge hinzu und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde lang im Wasserbade am Rückflußkühler. Dann verdünnt man mit 200 ccm Wasser, versetzt mit 1 ccm Phenolphthaleinlösung und mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure bis zur Entfärbung, wozu 13,2 bis 14,5 ccm erforderlich sein müssen.

Bestandteile: Nach BUSSE enthält der Balsam Benzylalkohol, Zimtsäure-benzylester, Benzoesäure-benzylester, freie Zimtsäure, freie Benzoesäure und Harz. SCHMIDT und DENNER fanden darin Vanillin. TSCHIRCH und OBERLÄNDER fanden darin ein „Toluresinotannol“ der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_5$, welches dem Peruresinotannol homolog ist.

Anwendung: In der Medizin gegen Bronchialkatarrh, in der Parfümerie und als Räuchermittel.

II. Gummiharze

sind pflanzliche Exkrete, die in schizogenen Milchsafthältern gebildet werden und in den Milchsäften in Form von Emulsionen vorhanden sind. Sie bestehen aus Gemischen von Harz, Gummi, ätherischem Öl, oft auch anderen Substanzen, wie Salzen, Säuren, Kautschuk, Stärke u. s. w. Wegen der Heterogenität der Bestandteile läßt sich eine einheitliche Definition der Gummiharze nicht geben. Ihres Gehaltes an Gummi wegen sind sie z. T. in Wasser löslich. Die harzigen Komponenten

sind in ihren speziellen Lösungsmitteln löslich. Die meisten Gummiharze enthalten mehr Harz als Gummi.

1. Ammoniacum. Das Ammoniakgummiharz stammt von *Dorema Ammoniacum* Don. und anderen Arten der zu den persischen Umbelliferen gehörenden Gattung *Dorema*. Es tritt infolge von Insektenstichen aus den Stengeln aus und erhärtet über der Wunde. Die harzhaltigen Stengel werden nach Bombay verkauft, wo man das Harz davon sammelt.

Eigenschaften und Prüfung: Nach dem *D. A. B.* besteht das Ammoniakgummi aus losen oder zusammenhängenden Körnern oder aus größeren Klumpen von bräunlicher, auf dem Bruche weißlicher Farbe. In der Kälte ist es spröde, in der Wärme erweicht es, ohne klar zu schmelzen. Es riecht eigenartig, schmeckt bitter, scharf und gewürzig.

Die beim Kochen mit 10 Teilen Wasser entstehende trübe Flüssigkeit wird durch Eisenchloridlösung schmutzig rotviolett gefärbt. Beim Zerreiben von 1 Teil Ammoniakgummi mit 3 Teilen Wasser bildet sich eine weiße Emulsion, die auf Zusatz von Natronlauge gelb, dann braun wird. Kocht man 5 g fein geriebenes Ammoniakgummi mit 15 g rauchender Salzsäure eine Viertelstunde lang, filtriert durch ein angefeuchtetes Filter und übersättigt das klare Filtrat vorsichtig mit Ammoniakflüssigkeit, so darf die Mischung im auffallenden Lichte keine blaue Fluoreszenz zeigen (Galbanum, afrikanisches Ammoniakgummi). Der beim vollkommenen Ausziehen von Ammoniakgummi mit siedendem Weingeist hinterbleibende Rückstand darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 40% der ursprünglichen Masse betragen. Ammoniakgummi darf beim Verbrennen höchstens 7,5% Rückstand hinterlassen. Zur Herstellung des Pulvers wird Ammoniakgummi über gebranntem Kalk getrocknet und dann bei möglichst niedriger Temperatur zerrieben. Im Handel unterscheidet man Ammoniakgummi in Tränen und in Massen.

Bestandteile: Gummi, Harz, ätherisches Öl, Pektinstoffe und Verunreinigungen in verschiedenen Verhältnissen. FRISCHMUTH fand 1897 11% Gummi von der Formel $[C_5H_8O_4(C_6H_{10}O_5)_2]_n$. TSCHIRCH, OESTERLE und LÜDVI erkannten die freie Säure der Droge als Salicylsäure. Im Harz fanden sie ein Resinotannol der Formel $C_{18}H_{30}O_3$.

Anwendung: Für Kitten sowie zu pharmazeutischen Zwecken, wie Herstellung von Pflastern, und innerlich als Expektorans und Stimulans.

2. Asa foetida (Asant) ist das Gummiharz asiatischer *Ferula*-Arten, namentlich *Ferula assa foetida* L., *Ferula narthex* Boissier und *F. foetida* (Kunze) Regel. Die Droge besteht aus dem eingetrockneten Milchsafte der Wurzeln. Sie wird gewonnen, indem man aus der durch Abschneiden des Stengels freigelegten Wurzel Querscheiben abschneidet und den austretenden Milchsaft abkratzt, oder die vom Stengel befreiten Wurzelköpfe anschneidet, worauf sich der Saft in Gruben ansammelt.

Eigenschaften und Prüfung: Asant besteht nach dem *D. A. B.* entweder aus losen oder verklebten Körnern oder aus größeren Klumpen mit gelbbrauner Oberfläche und weißer Bruchfläche, die bald rot anläuft und allmählich braun wird. Asant riecht durchdringend knoblauchartig und schmeckt bitter und scharf. 1 T. Asant gibt beim Verreiben mit 3 T. Wasser eine weißliche Emulsion, die auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Der beim vollkommenen Ausziehen von Asant mit siedendem Weingeist hinterbleibende Rückstand darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 50% der ursprünglichen Masse betragen. Asant darf beim Verbrennen höchstens 15% Rückstand hinterlassen. Herstellung des Pulvers wie bei *Ammoniacum*.

Bestandteile: Ca. 25% Gummi, 60% Harz, welches aus Ferulasäureester des Asaresinotannols besteht, ferner freie Ferulasäure und freies Asaresinotannol, $C_{24}H_{33}O_4 \cdot OH$, sowie Ferulasäure, Gummi, ätherisches Öl, welches u. a. ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, und zwei Disulfide, $C_7H_{14}S_2$ und $C_{11}H_{20}S_2$, enthält, außerdem Vanillin und andere Substanzen.

Anwendung: In der Medizin und in der Nahrungsmittelindustrie als Gewürz, ferner zur Herstellung von Kitten.

3. Bdellium stammt wahrscheinlich von der afrikanischen *Commiphora africana* Engl. oder anderen *Commiphora*-Arten.

Eigenschaften: Rötliche, ovale oder runde, 2 cm starke, außen fettglänzende, in der Wärme weiche Stücke, welche sich von der Myrrhe, zu deren Verfälschung sie vorzugsweise dienen, namentlich dadurch unterscheiden, daß ein mit Myrrhentinktur getränkter und getrockneter Streifen durch Salpetersäure blaurot gefärbt wird, durch Bdelliumtinktur nicht. Afrikanisches Bdellium enthält ca. 70% Harz und ca. 29% Gummi. HOLMES unterscheidet 5 Sorten, nämlich 1. parfümiertes Bdellium, Habaghaidi der Somalis, südlich vom Kap Gardafui, ähnlich der Somali-Myrrhe; 2. afrikanisches Bdellium aus dem Somalilande; 3. opakes Bdellium, sehr bitter, schwach nach Cedernholz riechend; 4. Hotai, nicht bitter; 5. durchsichtiges Bdellium, schwach bitter, sehr scharf, ohne Aroma.

Anwendung: Das Bdellium dient, wie erwähnt, zur Fälschung von Myrrhe wie als Zusatz zu Räucherwerk. Auch in der Medizin wurde es früher verwandt, jetzt ist es obsolet.

4. Bolaxgummi stammt von *Bolax arctioides* Milld. (*Azorella gummifera* Poir.) und *B. gummifera* Spreng., indischen Umbelliferen, und wurde in der Medizin angewandt.

5. Euphorbium ist der an der Luft eingetrocknete Milchsaft von *Euphorbia resinifera* Berg, einer an den Abhängen des Atlas in Marokko vorkommenden, saftreichen Euphorbiacee. Behufs Gewinnung werden die Stämme und Zweige angeschnitten, worauf der Milchsaft ausfließt und bald erhärtet. Der getrocknete Saft wird in Bastmatten verpackt und gelangt aus den marokkanischen Häfen Salé und Mogador zum Versand.

Eigenschaften und Prüfung: Euphorbium besteht nach dem *D. A. B.* aus unregelmäßigen Stücken, die die zweistacheligen Blattpolster, die Blütengabeln und die dreiknöpfigen Früchte umhüllen und eine dementsprechend geformte Innenseite zeigen. Es ist mattgelblich bis gelbbraun, geruchlos und schmeckt andauernd brennend scharf. Der beim vollkommenen Ausziehen von Euphorbium mit siedendem Weingeist hinterbleibende Rückstand darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 50% betragen. Euphorbium darf nach dem Verbrennen höchstens 10% Rückstand hinterlassen. Nach TSCHIRCH und PAUL prüft man auf Euphorbon, indem man 0,01 g Euphorbium mit 10 ccm Petroläther extrahiert und die Lösung über Schwefelsäure schichtet, der eine Spur Salpetersäure zugesetzt wurde. Bei Anwesenheit von Euphorbon tritt an der Berührungsstelle der Lösungen eine rote Zone hervor.

Bestandteile: Ca. 18% Gummi, 38% scharfes Harz, 22% Gammaharz (Euphorbon), 12% äpfelsaure Salze, Kautschuk und andere Substanzen. Das amorphe scharfe Harz besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$; das Gammaharz (Euphorbon) ist krystallisierbar und besitzt die Formel $C_{30}H_{48}O$.

Anwendung: Die wegen ihrer giftigen Ätzwirkung vorsichtig zu behandelnde Droge dient nur zur Herstellung pharmazeutischer Präparate.

6. Galbanum. Das Galbanumgummiharz stammt von nordpersischen Umbelliferen, besonders von *Ferula galbaniflua* Boissier et Buhse. Es tritt freiwillig oder infolge von Insektenstichen aus den Stengeln, worauf es eintrocknet und abgenommen wird.

Eigenschaften und Prüfung: Galbanum stellt nach dem *D. A. B.* lose oder zusammenklebende Körner von bräunlicher oder gelber, oft schwach grünlicher Farbe oder eine ziemlich gleichartige braune, leicht erweichende Masse dar. Selbst auf der frischen Bruchfläche erscheinen die Galbanumkörner niemals ganz weiß. Galbanum riecht und schmeckt würzig, aber nicht scharf. Kocht man zerriebenes Galbanum eine Viertelstunde lang mit rauchender Salzsäure, filtriert die zuweilen rot gefärbte Flüssigkeit durch ein angefeuchtetes Filter ab und übersättigt das klare Filtrat vorsichtig mit Ammoniakflüssigkeit, so zeigt die Mischung im auffallenden Lichte blaue Fluoreszenz. Das Gewicht des beim vollkommenen Ausziehen von Galbanum mit siedendem Wasser hinterbleibenden Rückstandes darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 50% betragen. Galbanum darf beim Verbrennen höchstens 10% Rückstand hinterlassen. Zur Herstellung des Pulvers wird Galbanum wie *Ammoniacum* behandelt.

Bestandteile: Gummi, Harz, ätherisches Öl und Verunreinigungen in verschiedenen Mengen. Das ätherische Öl enthält einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (d-Pinen), ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$ (Cadinen), und mehrere Öle. Im Harz fanden TSCHIRCH und CONRADY Umbelliferon und ein Resinotannol der Formel $C_{18}H_{30}O$.

Anwendung: Zu pharmazeutischen Zwecken, Kitten.

7. Gutti (Gummi-Gutti) stammt von *Garcinia Hanburyi* Hooker fil., einer hinterindischen Clusiacee, und anderen *Garcinia*-Arten. Es wird gesammelt, indem man Einschnitte in die Rinde macht, den ausfließenden Milchsaft in Bambusröhren füllt und dann über Feuer trocknet.

Eigenschaften und Prüfung: Es bildet nach dem *D. A. B.* 3–7 cm dicke, walzenförmige Stücke, seltener zusammengeflossene, unregelmäßige Klumpen von rotgelber Farbe, die leicht in dunkelcitronengelbe, flachmuschelige, undurchsichtige Splitter zerbrechen. Gummigutti ist geruchlos. Beim Verreiben von 1 T. Gummigutti mit 2 T. Wasser entsteht eine gelbe, brennend schmeckende Emulsion, die sich auf Zusatz von 1 T. Ammoniakflüssigkeit klärt und eine feurigrote, dann braune Farbe annimmt. Übersättigt man die Flüssigkeit mit Salzsäure, so scheiden sich unter Entfärbung gelbe Flocken ab. Ein Tropfen der Emulsion darf bei mikroskopischer Betrachtung nur vereinzelte Stärkekörnchen erkennen lassen. Gummigutti darf beim Verbrennen höchstens 1% Rückstand hinterlassen.

Bestandteile: Ca. 75 T. Harze, 20 T. Gummi und Verunreinigungen. Das Harz besteht aus α -Garcinolsäure $C_{23}H_{28}O_6$, β -Garcinolsäure $C_{25}H_{32}O_6$ und anderen Säuren.

Anwendung: In der Medizin, zu Malerfarbe, zu Goldlackfirnis, in der Reproduktionstechnik u. s. w.

8. Hedera-Gummiharz oder Epheuharz, stammt von *Hedera helix* L. Es wird in Südeuropa gewonnen, indem man das aus den Stämmen austretende Exkret sammelt. Es bildet unregelmäßige, braune oder grünliche, an den Kanten durchscheinende Stücke, die nach PELLETIER 23 % Harz, 7 % Gummi, 0,3 % Äpfelsäure und Verunreinigungen (Holzfaser) enthalten.

Anwendung: In der Medizin als schweißtreibendes und die Menstruation beförderndes Mittel.

9. Lactucarium ist der eingetrocknete Milchsaft von *Lactuca*-Arten europäischer Kompositen. Die deutsche Sorte wird nach J. MOELLER in Zell a. d. Mosel gewonnen, indem man den zweijährigen Stengel scheibenweise abschneidet und den austretenden Milchsaft sammelt. Man gewinnt auch Lactucarium in Österreich, England, Rußland und Frankreich, hier von *Lactuca altissima* Bieberstein. Eine andere Sorte französisches Lactucarium ist das „*Thridax*“ der Alten, von *Lactuca sativa*, eine fette, extraktförmige, braune Substanz.

Eigenschaften und Prüfung: Das deutsche Lactucarium bildet derbe, gleichförmige, gelbbraune, im Bruch etwas wachsartige, hygroskopische Massen von kratzend bitterem, narkotischem Geschmack, z. T. löslich in Wasser, Alkohol, bzw. Äther. Die englische Sorte besteht nach DIETERICH aus unregelmäßigen, kleineren und größeren, mehr oder minder stumpfkantigen, matten, zerreiblichen, dunkelbraunen Körnern, die nicht hygroskopisch sind. Extrahiert man Lactucarium mit einem Gemenge von 3 T. Alkohol und 1 T. Chloroform, so geht vorwiegend das Lactucon in Lösung, und das Extrakt beträgt 55–60 %. Verfälschungen mit Brot drücken die Löslichkeit herab.

Bestandteile: Echtes Lactucarium enthält einen krystallisierbaren Bitterstoff Lactucin der Formel $C_{22}H_{14}O_8$, ferner bittere, krystallisierbare Lactucasäure, indifferentes, krystallisierbares Lactucon, das nach SPERLING durch alkoholische Kalilauge in Essigsäure und Lactucol, $C_{21}H_{33}OH$, vom Schmelzp. $154,5^\circ$ gespalten wird, ferner Lactupikrin der Zusammensetzung $C_{44}H_{32}O_{21}$, einen Campher, Oxalsäure, Asparagin, Kautschuk, Mannit und nicht über 10 % Asche.

Anwendung: An Stelle von Opium in der Medizin.

10. Laretiaharz (Gummiharz) stammt von *Laretia acaulis* Guil. et Hook., einer chilenischen Umbellifere.

Eigenschaften: Nach THOMS (s. *Ph. Ztg.* 1899, 549) eine mit Blatt- und Stengelteilen sehr reichlich durchsetzte, halbflüssige Masse, welche einen auffallend an Galbanum erinnernden Geruch besitzt.

Bestandteile: Nach mechanischer Befreiung des Harzes von den pflanzlichen Organteilen läßt sich das Harz durch Alkohol in zwei Fraktionen zerlegen. Der in Alkohol lösliche Teil hinterbleibt nach dem Verdampfen des Alkohols als ein halbflüssiger Balsam von kräftigem Geruch. Wird der Balsam der Destillation unterworfen, so geht gegen 160° eine kleine Menge eines Terpens über, das mit Pinen vielleicht identisch ist. Bei 300° gehen saure Zersetzungsprodukte des Harzes über. Aus dem Harze konnte Umbelliferon isoliert werden. Der in Alkohol unlösliche Teil läßt sich nach dem Trocknen durch Behandeln mit Wasser bis auf einen kleinen Rückstand in Lösung bringen. Diese wässrige Lösung trocknet auf dem Wasserbade zu einer gummiartigen Masse ein, die sich in Form kleiner, glänzender, durchsichtiger und schwach bräunlich gefärbter Schuppen abblättern läßt. Laretiaharz gibt in schwachem Maße die Salzsäurereaktion des Galbanums, nicht aber die Ammoniakreaktion.

Anwendung: Die Droge wird von THOMS als Ersatz des Galbanum empfohlen. In Chile spielt sie in der Volksmedizin eine gewisse Rolle.

11. Myrrhe stammt nach D. A. B. von mehreren Arten der arabischen Burseraceengattung *Commiphora*. Die echte Myrrhe ist die sog. Herabol-Myrrhe, männliche oder rote Myrrhe. Sie tritt aus den Zweigen freiwillig, wahrscheinlich infolge von Insektenstichen aus, trocknet am Zweige und wird dann abgesammelt.

Eigenschaften und Prüfung: Die Herabol-Myrrhe bildet nach dem D. A. B. Körner oder löcherige Klumpen, die gelblich, rötlich oder braun, innen an manchen Stellen weißlich gefärbt und in kleinen Stücken durchscheinend sind. Myrrhe riecht würzig, schmeckt bitter und kratzend und haftet beim Kauen an den Zähnen. Sie gibt beim Verreiben mit Wasser eine weißgelbe Emulsion. Schüttelt man 1 g gepulverte Myrrhe mit 3 ccm Äther, filtriert und läßt zum Verdunstungsrückstand des gelben Filtrats Dämpfe von rauchender Salpetersäure treten, so färbt er sich rotviolett. Der beim

vollkommenen Ausziehen der Myrrhe mit siedendem Weingeist hinterbleibende Rückstand darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 65 % betragen. Myrrhe darf beim Verbrennen höchstens 7 % Rückstand hinterlassen. Herstellung des Pulvers wie bei Ammoniacum.

Bestandteile: Nach TSCHIRCH und BERGMANN 65–67 % Gummi und Enzym, 22–23 % Harz, 6–7 % Öl. Die weiche Herabol-Myrrhe ist reicher an ätherischem Öl als die harte Sorte. Das Gummi enthält eine Oxydase. Das Harz ist in Alkohol löslich und färbt sich mit Bromdampf, Salzsäure oder Salpetersäure violett. Es enthält an Harzsäuren α - und β -Herabo-myrrhol der Formeln $C_{17}H_{24}O_5$ und $C_{19}H_{28}O_4$, ferner Herabo-myrrhoesen $C_{29}H_{40}O_4$, dann α -Herabo-myrrholol $C_{15}H_{22}O_7$ und β -Herabo-myrrholol $C_{29}H_{36}O_{10}$ und ätherisches Öl vom spez. Gew. 0,988–1,007, welches linksdrehend ist und zwischen 220 und 280° siedet.

Andere Myrrhenarten sind Bisabol- oder weibliche Myrrhe, auch Somali-Myrrhe genannt, welche die Reaktion mit Bromdampf nicht gibt, ferner arabische Myrrhe, die der Herabol-Myrrhe ähnlich ist, und persische Myrrhe mit starkem Geruch.

Anwendung: In der Medizin und Kosmetik, besonders zu Mundwässern, ferner als Zusatz zu Räuchermitteln, auch in der Lack- und Farbwarenindustrie.

12. Opoponax. 1. Das Umbelliferen-Opoponax oder Umba-Opoponax stammt wahrscheinlich von Opoponax Chironium Koch, vielleicht auch von O. hispidum Grisb. und auch wohl von anderen südeuropäischen Opoponaxarten. Die Wurzel wird zur Zeit des Antreibens der jungen Stengel angeschnitten, der austretende Saft wird auf Blättern aufgefangen. Auch durch Anschneiden der Stengel soll Umbelliferen-Opoponax gewonnen werden.

Eigenschaften: Nach DIETERICH frisch schmierige, unangenehm und dabei etwas nach Levisticum und Galbanum riechende Massen oder braungelbe, stark bitter und balsamisch schmeckende Stücke.

Bestandteile: Ca. 54 % Harz, ca. 34 % Gummi und ca. 8,5 % ätherisches Öl, endlich auch Bitterstoff und Feuchtigkeit. Das Harz enthält freie Ferulasäure, ferner nach TSCHIRCH und KNITL ca. 2 % Oporesinotannol, $C_{12}H_{14}O_3$, und den Ferulasäureester des Oporesinotannols.

Anwendung: Die Droge fand früher pharmazeutische Verwendung, jetzt wird wohl nur noch das grünliche Öl verwendet, u. zw. in der Parfümerie.

2. Das Burseraceen-Opoponax stammt nach HOLMES von Commiphora Kataf Engl., vielleicht auch von anderen Commiphora-Arten.

Eigenschaften: Das Burseraceen-Opoponax ist wohl die allein noch im Handel vorkommende Sorte. Es bildet nach DIETERICH größere, braungelbe Stücke, in die stellenweise hellere Gummikörner eingestreut sind, neben völlig weißen, kleineren Stücken. Der Geruch ist eigenartig, etwas an Sumbul, auch an Bisabol-Myrrhe erinnernd. Manche Sorten besitzen einen sehr angenehmen Duft, was darauf schließen läßt, daß das Burseraceen-Opoponax vielleicht die „Myrrhe“ der Bibel ist.

Bestandteile: Das Burseraceen-Opoponax enthält ca. 6,5 % ätherisches Öl, ca. 70 % Gummi und Pflanzenreste, ca. 4,5 % Feuchtigkeit, ca. 19 % Harz und einen Bitterstoff. Das Öl siedet bei 200–300° und besitzt nach SCHIMMEL & CO. das spez. Gew. 0,870–0,905. Es enthält u. a. ein Phytosterin, das Chironol, $C_{28}H_{48}O$. Das Harz enthält Panaresinotannol $C_{34}H_{50}O_8$, α -Panaxresen $C_{32}H_{54}O_4$ und β -Panaxresen $C_{32}H_{52}O_5$.

Anwendung: Die Droge findet des wohlriechenden Öls wegen in der Parfümerie Verwendung, doch stammt der unter dem Namen „Opoponax“ bekannte Riechstoff nicht von der vorliegenden Art, sondern von Commiphora Kataf.

13. Sagapen ist das Gummiharz einer persischen Ferula-Art, vielleicht von F. Szovitziana. Es riecht nach Galbanum und zugleich nach Asa foetida und bildet dunkelbraune Massen. Die ätherische Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure rot. Es enthält ca. 23 % Gummi, 20 % ätherisches Öl und 57 % Harz, welches der Umbelliferenäther des Sagaresinotannols ist.

Anwendung: Als Gewürz und in der Medizin.

14. Weihrauch (Olibanum, Thus). Dieses Harz stammt von verschiedenen Arten der Burseraceengattung Boswellia des Somalilandes, vorzugsweise wohl von B. Carteri Birdw. und B. Frereana Birdw. Nach ENGLER wird das Olibanum von den Somalis gesammelt, nachdem Ende Februar oder Anfang März ein tiefer Einschnitt in den Baum gemacht und der Schnitt in den beiden folgenden Monaten nochmals vertieft worden ist. Der austretende Milchsaft erhärtet dann zu rundlichen Körnern. Diese bilden die beste Handelsware. Eine zweite Sorte bildet der abgelaufene und

auf der Erde erhärtete Saft. Die Ware wird in Bunder-Murayah sortiert und gelangt über Aden bzw. Bombay in den Handel.

Eigenschaften und Prüfung: Tränenförmige, spröde Körner von blaßgelber Farbe, außen bestäubt, ein bis mehrere Zentimeter im Durchmesser, im Bruche wachsglänzend, beim Kauen erweichend, in Wasser erst zerfallend und dann eine trübe, schleimige Flüssigkeit von schwach bitterem, aromatischem Geschmack gebend. *Spez. Gew.* 1,2. Der Weihrauch wird mit Kolophonium, Dammar, Sandarak, Gallipot, Tannenharz und anderen Substanzen verfälscht, zu deren Ermittlung K. DIETERICH in seiner „Analyse der Harze“ eingehende Anleitungen gibt. Die beste Sorte ist Olibanum electum, eine zweite Olibanum in sortis. Der sog. „wilde Weihrauch“ ist Fichtenharz, welches früher als Verfälschung des echten benutzt wurde. Das Olibanum von Boswellia Frereana und sacra ist mit afrikanischem Elemi identisch und heißt „Luban Matti“. Cayenne-Weihrauch von Icica heptaphylla gehört ebenfalls zu den Elemisorten. Auch Protiumarten, wie Pr. multiflorum, liefern Weihrauchsorten, bzw. Ersatzmittel des Weihrauchs, welche meist in Brasilien verwendet werden, ebenso wie der Weihrauch der Composite Flourensia thurifera nur in Mexiko bekannt ist. Der indische Weihrauch stammt ebenfalls von einer Boswelliaart (B. serrata) und nicht, wie früher angenommen wurde, von Juniperus- oder Amyris-Arten. Der gewöhnliche und der indische Weihrauch sind identisch (DIETERICH).

Bestandteile: Der Weihrauch enthält 20–30% Gummi mit 6–8% Bassorin, 50–60% Harz, 3–7% ätherisches Öl und etwas Bitterstoff. Das Harz enthält nach TSCHIRCH und HALBEY ca. 33% Olibanoresin $C_{14}H_{22}O$, sowie Boswelliasäure $C_{32}H_{52}O_4$. Das ätherische Öl besitzt das *spez. Gew.* von 0,875–0,885, dreht die Polarisationsebene um 11–17° nach links und enthält l-Pinen, Dipenten, Phellandren und andere Stoffe.

Anwendung: Der Weihrauch dient von altersher als Räuchermittel, besonders für rituelle Zwecke, zu denen er bis zum heutigen Tage seines äußerst charakteristischen Geruchs wegen noch in ausgedehntem Maße Verwendung findet. Außerdem dient der Weihrauch zur Herstellung pharmazeutischer Präparate.

III. Eigentliche Harze.

Diese unterscheiden sich von den Gummiharzen dadurch, daß sie kein Gummi enthalten. Im übrigen entsprechen sie der bereits oben gegebenen Charakteristik.

1. Akaroidharz. 1. Rotes Akaroidharz (Nutttharz, Erdschellack) wird von Xanthorrhoea australis R. Br. und anderen Xanthorrhoea-Arten, australischen, stamm-bildenden Asphodeleen gewonnen. Es tritt freiwillig aus und bedeckt Stamm und Blattbasen nach MOELLER mitunter mit einer mehrere Zentimeter dicken Schicht. Es bildet kleine, rotbraune, flache, bestäubte Stücke, im Bruche glänzend, löslich in Alkohol, z. T. löslich in Äther, unlöslich in Benzol. Es besteht nach TSCHIRCH und K. HILDEBRANDT aus einem Harzester, u. zw. dem Paracumarsäure-erythroresinotannol-ester $C_6H_4OH \cdot CO - O - C_{40}H_{39}O_9$, der von Paracumarsäure und Paraoxybenzaldehyd begleitet wird.

Anwendung: In der Seifen- und Lederindustrie, zur Herstellung von Lacken, besonders von Siegelack, auch in der Papierfabrikation.

2. Gelbes Akaroidharz (Botanybayharz, Black boy gum) stammt von Xanthorrhoea hastilis R. Br. und vielleicht auch von verwandten Arten. Gewinnung wie vorige Sorte. Es bildet rundliche, kleine, bestäubte, gelbe, am Lichte sich rötende Stücke, welche in Alkohol löslich sind. Es enthält Paracumarsäure, Zimtsäure, Styracin (Zimtsäure-zimtester), ein Resin, welches aus Paracumarsäure-xanthoresinotannolester besteht, und andere Substanzen und findet zum Leimen von Papier und anderen technischen Zwecken Verwendung.

2. Aloe ist nach dem D. A. B. der eingekochte Saft der Blätter von afrikanischen Arten der Gattung Aloe. Man unterscheidet folgende Sorten:

1. Kap-Aloe, von Aloe ferox Miller stammend. Zur Gewinnung schneidet man die Blätter ab und ordnet sie in Haufen über einem Ziegenfelle an, welches in einer Mulde des Erdbodens liegt. Der auslaufende Saft wird dann über freiem Feuer eingekocht. Neuerdings wird der Saft fabrikmäßig aufbereitet.

Eigenschaften: Glänzende, dunkelbraune Massen, die eigenartig riechen und bitter schmecken, leicht in glasglänzende Stücke mit muscheligen Bruchflächen und in scharfkantige, rötliche bis hellbraune Splitter zerbrechen, die bei mikroskopischer Betrachtung keine Krystalle aufweisen. 5 T. Aloe

geben mit 60 T. siedendem Wasser eine etwas trübe Lösung, aus der sich beim Erkalten ungefähr 3 T. wieder ausscheiden. Die durch Erwärmen hergestellte Lösung von Aloe in 5 T. Weingeist bleibt auch nach dem Erkalten klar. Wird Chloroform oder Äther mit Aloe zum Sieden erhitzt, so darf die Flüssigkeit nur schwach gelblich gefärbt werden. Der durch Aloe gefärbte Äther darf beim Verdunsten nur einen sehr geringen, gelben, zähen Rückstand hinterlassen (fremde Harze). Wird 0,1 g Aloe mit 10 ccm Wasser gekocht und die etwas trübe Lösung mit 3 ccm einer gesättigten Lösung von Borax versetzt, so zeigt die jetzt klar werdende Lösung eine grünliche Fluorescenz. Übergießt man einen Aloesplitter mit Salpetersäure, so darf sich innerhalb 3 Minuten um ihn nur eine schwach grünliche, aber keine rote Zone bilden (andere Aloesorten). Aloe darf beim Verbrennen höchstens 1,5% Rückstand hinterlassen. Zur Herstellung des Pulvers wird Aloe über gebranntem Kalk getrocknet und dann zerrieben.

Bestandteile: Ca. 40–50% Harz, ein Resinotannolester der Paracumarsäure. Das Resinotannol besitzt die Zusammensetzung $C_{22}H_{26}O_6$; ferner etwas ätherisches Öl, 0,2% Aloeemodin, Trioxymethyl-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_3$, Aloin der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_7 + 3H_2O$, 7% Feuchtigkeit, bis 1,5% Asche und endlich Nigrin, ein Umwandlungsprodukt des Aloins und Emodins.

2. Natal-Aloe, hellbraune Stücke, aus der wässerigen Lösung Krystalle von Aloin abscheidend. Stammpflanze Aloe Barberae Dyer.

3. Curaçao-Aloe von Aloe chinensis Baker, schwarze Kuchen, welche etwas durchscheinende Splitter geben.

4. Barbados-Aloe von Aloe barbadensis, braune, kreisförmige Kuchen, undurchsichtige Bruchkanten gebend, aus der wässerigen Lösung Aloekrystalle abscheidend.

Andere Aloesorten kommen in nennenswerten Mengen nicht in den Handel.

Anwendung: Für medizinische Zwecke.

3. Anime. Unter diesem Namen kommt eine Reihe von Harzen unsicherer Herkunft in den Handel; so wird in Amerika der westindische Kopal oder Courbarilharz Anime genannt, welches von Hymenaea Courbaril stammt. Wahrscheinlich stammen die echten Animesorten von Burseraceen. Sie stehen in ihrer äußeren Beschaffenheit dem Elemi nahe.

1. Westindisches Anime bildet nach K. DIETERICH weiß bestäubte, leicht zerbrechliche, innen gelblichweiße, schwach harzglänzende Stücke, die mehr nach Elemi, als nach Weihrauch riechen, beim Kauen wie Mastix erweichen und in kochendem Alkohol fast ganz, in kaltem Petrolbenzin nur teilweise löslich sind.

2. Ostindisches Anime bildet Massen aus kleinen, abgerundeten, unregelmäßigen Körnern von ungleich rotgelber Farbe und bröckeligem und wachsglänzendem Bruch. Es erweicht schwerer als westindisches und riecht stärker nach Dill und Fenchel, auch ist es heller.

Anwendung: In der Lack- und Firnisindustrie sowie als Räuchermittel.

4. Benzoe. Man unterscheidet verschiedene Sorten. 1. Siam-Benzoe stammt nach dem D. A. B. von einer noch nicht festgestellten Pflanze, wahrscheinlich einer Styrax-Art. Gewöhnlich wird Styrax Benzoin Dryand. genannt. Zu seiner Gewinnung werden im Januar in den unteren Teil des Stammes Längsschnitte gemacht und die beiderseitigen Rindenpartien gelockert, worauf sich das Harz unter der Rinde ansammelt, mit der es dann zusammen losgehoben wird. Im normalen Baume ist Harz nicht vorhanden, dieses entsteht erst nach der Verwundung.

Eigenschaften und Prüfung: Siambenzoe bildet flache oder gerundete, gelblichweiße, braunrote oder gelbbraune, innen weißliche Stücke, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade einen angenehmen Geruch, bei stärkerem Erhitzen stechend riechende Dämpfe abgeben. Erwärmt man Benzoe mit Weingeist, filtriert und vermischt das Filtrat mit Wasser, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die Lackmuspapier rötet. 1 T. Benzoe erweicht beim Erwärmen mit 10 T. Schwefelkohlenstoff; aus der farblosen Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten Benzoesäure aus. Erwärmt man 1 g fein gepulverte Benzoe mit 0,1 g Kaliumpermanganat und 10 g Wasser, so darf sich auch bei längerem Stehen kein Geruch nach Bittermandelöl entwickeln (zimtsäurehaltige Benzoe). Der beim vollkommenen Ausziehen von Benzoe mit siedendem Weingeist hinterbleibende Rückstand darf nach dem Trocknen höchstens 5% betragen. Benzoe darf beim Verbrennen höchstens 2% Rückstand hinterlassen.

Bestandteile: TSCHIRCH und LÜDY fanden in Siambenzoe freie Benzoessäure, Vanillin, Benzoessäure-benzoeresinolester und Benzoessäure-siaresinotannolester. Der Benzoessäuregehalt dieser beiden Harzester beträgt 38,2 %.

Anwendung: Als Zusatz zu Räuchermitteln, früher zur Darstellung von Anilinblau an Stelle von Benzoessäure, zu kosmetischen und pharmazeutischen Präparaten, zur Herstellung von Schokoladenlack und zur Darstellung sublimierter Benzoessäure.

2. Sumatra-Benzoe stammt ebenfalls von *Styrax Benzoin* Dryand. und wird auf Sumatra gesammelt. Sie tritt aus Einschnitten in die jüngeren Stämme aus und bedeckt die Wundränder, von denen sie abgesammelt wird. Sie bildet graubraune, unregelmäßige Massen, die mit helleren Stücken durchsetzt sind. Nach TSCHIRCH und LÜDY (s. DIETERICH) 0,01 % Asche, freie Benzoessäure, Styrol, Spuren von Benzaldehyd, Benzol, Vanillin, Zimtsäurephenylpropylester, Zimtsäure-zimtester = Styracin, Zimtsäure-benzoeresinolester und Zimtsäure-benzoeresinotannolester, welche beiden Ester die Hauptmasse bilden.

3. Palembang-Benzoe stammt von anderen hinterindischen Styraceen als die vorigen Sorten, enthält Benzoessäure, aber keine Zimtsäure.

4. Penang-Benzoe stammt wahrscheinlich von *Storax subdenticulata* Mich. und enthält fast nur Benzoessäure neben sehr geringen Mengen Zimtsäure. Sie bildet poröse, braune Massen.

5. Calcutta- oder Block-Benzoe bildet rotbraune Massen mit helleren Stücken. Sie enthält keine Zimtsäure und ist wahrscheinlich eine Art Siambenzoe.

5. Dammar-Harz ist die Bezeichnung für eine Reihe von Dipterocarpeen-Coniferen-, Burseraceen- und Guttiferenharzen. Die wichtigste Sorte ist das Harz der Dipterocarpee *Shorea Wiesneri* Stapf. Zu seiner Gewinnung werden laut TSCHIRCH auf Sumatra ziemlich tiefe, ins Holz reichende, oben gewölbte Einschnitte gemacht, in denen sich das Harz in Massen oder Kugeln sammelt.

Eigenschaften: Dammar besteht nach dem D. A. B. aus gelblich- oder rötlichweißen, durchsichtigen, tropfsteinartigen, birnen- oder keulenförmigen Stücken von verschiedener Größe, die leicht und vollständig in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, z. T. in Äther und Weingeist löslich sind. Es liefert beim Verreiben ein weißes, geruchloses Pulver, das bei 100° nicht erweicht. Läßt man 1 T. fein gepulvertes Dammar mit 10 T. Ammoniakflüssigkeit unter Umschütteln eine halbe Stunde lang stehen und übersättigt das klare oder schwach opalisierende Filtrat mit Essigsäure, so darf eine Trübung, welche Kolophonium anzeigen würde, nicht entstehen. Das spez. Gew. beträgt 1,04–1,12, die Säurezahl 20–30. Echtes Dammar quillt in 80%iger Chloralhydratlösung nur auf, während sich minderwertige Sorten und Coniferenharze darin lösen.

Bestandteile: TSCHIRCH und GLIMMANN fanden im malaiischen Dammar Bitterstoff, ätherisches Öl, Dammarolsäure $C_{54}H_{77}OH \cdot COOH$ oder $C_{55}H_{78}O_5 OH \cdot COOH$, ein in Alkohol lösliches α -Dammar-resen $C_{11}H_{17}O$ vom Schmelzp. 90° und ein in Alkohol unlösliches β -Dammar-resen vom Schmelzp. 206°.

Anwendung: In größtem Maße in der Lack- und Firnisindustrie, ferner auch in der Pharmazie zur Herstellung von Pflastern.

Eine andere Art Dammar ist das

Saulharz oder Salharz, welches in Indien, auf Java und Sumatra von der Dipterocarpee *Shorea robusta* Roth, nach WARD von dem indischen Salbaum *Shorea robusta* Gärtner gewonnen wird.

6. Drachenblut. 1. Palmendrachenblut. Die Droge ist das Harz der Früchte von *Calamus Draco* Willd., einer sudanesischen, klimmenden Palme. Es wird sowohl das aus den Früchten freiwillig austretende, als auch dasjenige Harz gesammelt, welches durch Erhitzen der Früchte aus diesen ausschwitzt. Drachenblut bildet rote Krusten, Stücke oder in Palmenblätter gehüllte Stangen, die durch Kneten der gepulverten Klumpen hergestellt werden.

Eigenschaften: Drachenblut ist dunkelbraun, im Bruch glänzend rot, löslich in Alkohol, Äther und Chloralhydratlösung, z. T. löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Petroläther. Harzzahl nach DIETERICH 79,8–119,0, Verseifungszahl 86–173. *Schmelzp.* 70°. Es wird bisweilen mit Eisenoxyd oder anderen unlöslichen Pulvern verfälscht.

Bestandteile: Nach K. DIETERICH 2,5% Dracoalban $C_{20}H_{40}O_4$, 13,5% Dracoresen $C_{20}H_{44}O_2$, 56,86% zwei Ester der Benzoesäure, 0,33% in Äther unlösliches Harz, 0,03% Phlobaphene, 8,3% Asche und 18,4% pflanzliche Rückstände.

2. Socotra-Drachenblut, von *Dracaena Cinnabari* Kalf., unregelmäßige, etwas poröse, in Alkohol wie in Äther nur z. T. lösliche Stücke.

Anwendung: Das Drachenblut wird vorzugsweise in der Harz- und Lackindustrie, u. zw. wohl besonders wegen seiner roten Farbe und seines Glanzes verwendet. Es dient zur Herstellung feiner Möbelpolituren, auch von Pigmentpapieren, in der Pharmazie zur Bereitung roter Pflaster.

7. **Elemi.** Mit diesem Namen wird eine große Anzahl Burseraceen- und Rutaceenharze bezeichnet. TSCHIRCH beschreibt deren 46. Das eigentliche Elemi ist das Manila-Elemi. Abstammung und Gewinnung: Das Produkt stammt von *Canarium commune* L., einem großen Baume, dessen Stamm behufs Gewinnung des Harzes angeschnitten wird, worauf man in der Nähe des Stammes Feuer anzündet, um den Harzfluß durch Wärme zu beschleunigen und zu vermehren. Das am Stamme herablaufende und in Gefäßen gesammelte Harz bildet das weiche, das auf der Gleitfläche eingetrocknete das harte Elemi.

1. Weiches Elemi ist die eigentliche Handelsware. Es bildet weißliche, undurchsichtige, weiche Massen von angenehmem Geruch nach Dill, Citronen und Terpentin; oft ist es mit Rindenstückchen verunreinigt. Nach K. DIETERICH ist weiches Elemi fast völlig löslich in Chloroform, zu 98,32% in Terpentinöl, zu 98,26% in 90%igem Alkohol, zu 97,79% in Essigäther, zu 91,76% in Äther, zu 86,94% in Benzol, zu 63,78% in Schwefelkohlenstoff, zu 44,86% in Petroläther. Ferner ist es löslich in 80%iger Chloralhydratlösung. Die Säurezahl beträgt 26,3, die Esterzahl 103,6, die Verseifungszahl 129,90. Behandelt man Elemi auf dem Objektträger mit Alkohol, so erscheinen nadelförmige Krystalle von Amyrin.

Bestandteile: Nach TSCHIRCH und CREMER enthält weiches Elemi 5–6% Manelemisäure $C_{17}H_{36}O_4$, 8–10% β -Manelemisäure $C_{44}H_{80}O_4$, 20–25% Amyrin (Manamyrin) $C_{30}H_{50}O$, ca. 25% ätherisches Öl, 0,8–1,0% Bryoidin $C_{21}H_{42}O_3$ und 30–35% Resen (Maneleresen) $C_{15}H_{30}O$. Das ätherische Öl ist der Träger des Geruches. Es ist farblos, färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure kirschrot und siedet in der Hauptsache zwischen 170–175°.

2. Hartes Elemi bildet unregelmäßige, gelbliche, meist stark mit Pflanzenteilen verunreinigte Klumpen, welche nach K. DIETERICH ungefähr die gleichen Lösungsverhältnisse besitzen wie die weichen Sorten. In Chloralhydratlösung ist das harte Elemi seiner starken Verunreinigung wegen wesentlich weniger löslich als das weiche. An Bestandteilen konnten TSCHIRCH und seine Mitarbeiter ungefähr dieselben wiederfinden, wie im weichen Elemi, doch enthält es wesentlich weniger ätherisches Öl, dagegen 1–2% Bitterstoff.

3. Afrikanisches Elemi (Kamerun-Elemi). Das afrikanische Elemi stammt wahrscheinlich von *Boswellia Frereana* Birdwood. Das Harz soll aus Einschnitten in den Stamm austreten. Es bildet stalaktitenartige, stark verunreinigte, braune Stücke vom Geruch des weichen Elemis, doch von einem unangenehmen Nebengeruch begleitet. Eine andere Sorte afrikanisches Elemi stammt von *Canarium Schweinfurthii* Engl.

4. Brasilianisches Elemi stammt von *Protium heptaphyllum* March (var. *venenosum* Engl. und var. *brasiliense*) und bildet braune, bohngroße Stücke.

5. Carana-Elemi von *Protium Carana* (Humb.), bildet außen harte, innen weiche Massen.

6. Tacamahac-Elemi stammt von Bäumen verschiedener Arten; so rührt die von den Philippinen kommende Sorte wahrscheinlich von einer *Canarium*-Art her. TSCHIRCH und SAAL beschreiben es als harte, stark verunreinigte, nach Dill, Fenchel und Citrone riechende Masse, welche in Äther, Alkohol, Essigäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol löslich ist und Bitterstoff, 30–35% Tacamylin, 5% α -Isotacelemisäure, 3% β -Isotacelemisäure, 2% Tacelemisäure, 30–35% Taceresen, 2% ätherisches Öl und ca. 15% Verunreinigungen enthält.

Anwendung: Zu Firnissen und Lacken, zur Herstellung lithographischer Umdruckfarbe, zu Filzarbeiten und zu pharmazeutischen Pflastern und Salben.

Gummilack s. Schellack, S. 164.

8. **Jalapenharz** wird aus den getrockneten Wurzelknollen von *Exogonium purga* (Wenderoth) Burtham durch Extraktion mit Weingeist gewonnen.

Eigenschaften und Prüfung: Das Harz kommt in Form rundlicher Stangen und Stücke in den Handel. Es ist braun, an den Bruchrändern durchscheinend, glänzend, leicht zerreiblich. Es riecht eigenartig und ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser fast unlöslich, in Äther nur z. T. löslich. Zur

Prüfung auf Orizabaharz, Kolophonium und andere Harze schüttelt man 1 g gepulvertes Jalapenharz mit 10 g Äther während etwa 6 Stunden in einer verschlossenen Flasche häufig um, filtriert die Mischung und wäscht Rückstand nebst Filter mit 5 ccm Äther nach. Die vereinigten Filtrate dürfen nach dem Eindunsten und Trocknen höchstens 0,1 g Rückstand hinterlassen. Zur Prüfung auf Guajaharz schüttelt man Jalapenharz mit Äther, filtriert die ätherische Lösung ab und trinkt mit der Lösung ein Stück Filtrierpapier. Dieses darf nach dem Verdunsten des Äthers durch einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1+9) nicht blau gefärbt werden.

Bestandteile: Die wirksamen Bestandteile des Harzes sind Convolvulin $C_{31}H_{50}O_{16}$, welches in Äther unlöslich ist, und Orizolin, identisch mit Jalapin $C_{34}H_{56}O_6$, in Äther löslich. Das Convolvulin zerfällt bei der Hydrolyse in Hexose und Convolvulinsäure.

Anwendung: Für medizinische Zwecke.

9. Kopal ist ein Sammelname für verschiedene, meist sehr harte Harze, die ähnlich wie Bernstein aussehen. Man teilt sie zweckmäßig nach ihrem Vorkommen in a) ostafrikanische, b) westafrikanische, c) Kauri-, d) Manila- und e) südamerikanische Kopale ein. Die beiden letzten Sorten werden von Wurzeln und Rinde der betreffenden Bäume gesammelt, während die drei ersteren zu den sog. rezent-fossilen Sorten zählen, d. h. an Orten aus der Erde gegraben werden, wo früher Kopalbäume standen.

a) Ostafrikanische Kopale. 1. Hier ist in erster Linie der wichtige Sansibar-Kopal zu erwähnen. Er stammt von *Trachylobium verrucosum* (Gärtn.) Oliv. Bevor er in den Handel kommt, wird er in den Kopalwäschereien von der die Stücke umgebenden Verwitterungskruste befreit.

Eigenschaften: Der ostafrikanische Kopal bildet bis 20 cm große, körnertörmige oder meist längliche, etwas abgeplattete Stücke, welche eine gänsehautartig facettierte Oberfläche besitzen, im Innern gelblich bis rot, klar und durchsichtig sind, ein spez. Gew. von 1,068–1,069 und eine dem Bernstein nahekommende Härte besitzen. Eine geringere Härte hat der kugelförmige, vom Baum gesammelte Baum-Kopal, ebenso wie der „Chakazzi“, welcher an Stellen gegraben wird, wo noch jetzt Kopalbäume vorkommen. Der Lindi-Kopal bildet große, rötliche Klumpen. Der beste Sansibar-Kopal schmilzt erst bei Temperaturen über 400°. Er ist in Alkohol erst nach längerer Einwirkung löslich. Aceton bzw. Äther löst nach TSCHIRCH 34 %, Benzol, Eisessig, Chloroform und Toluol lösen 30 %, Amylalkohol 40 %, Petroläther und Schwefelkohlenstoff 10 %, Äther-Alkohol löst 50 %, Chloroform-Alkohol 60 %, Benzol-Alkohol 86 %. Alle Kopale sind in Terpentinöl löslich, zu welchem Zwecke sie vorher mehrere Tage auf 200–220° erhitzt oder geschmolzen oder der trockenen Destillation unterzogen werden, wobei Kopalöl überdestilliert, das einerseits wieder als Lösungsmittel für weichere Kopale dient. Je mehr Öl abdestilliert, desto löslicher wird der Kopal. In der Regel werden 10–12 % abdestilliert. In 80%iger Chloralhydratlösung ist Sansibar-Kopal unlöslich, wodurch er sich von weichen Kopalen, Dammarharz und Kolophonium unterscheidet, die darin ganz oder z. T. löslich sind.

Die Säurezahlen fand E. DIETERICH zu 60–65. Er enthält nach TSCHIRCH und STEPHAN Bitterstoff, ätherisches Öl und Verluste 9,46 %, Asche 0,12 %, Verunreinigungen 0,42 %, Trachylolsäure, $C_{54}H_{85}O_3$ (OH) $(COOH)_3$ vom Schmelzp. 165°, Isotrachylolsäure, $C_{54}H_{85}O_3$ (OH) $(COOH)_2$ vom Schmelzp. 105–107°, α -Kopalresen $C_{41}H_{68}O_4$ vom Schmelzp. 75–77°, β -Kopalresen $C_{25}H_{38}O_4$ vom Schmelzp. ca. 140°.

2. Mosambique-Kopal, dem Sansibar-Kopal sehr ähnlich, aber nicht so rein, stammt ebenfalls von *Trachylobium verrucosum* Gärtn., ebenso wie

3. der Madagaskar-Kopal.

4. Inhambane-Kopal, soll von *Copaiba conjugata* Bolle stammen und wird in Mosambique und Nyassa gewonnen.

5. Deutsch-ostafrikanischer Kopal, die bereits erwähnte, bei Lindi gesammelte Sorte, stammt nachweislich ebenfalls von *Trachylobium verrucosum*.

Vorstehende Kopalarten werden an der Küste von Südafrika zwischen dem 5. und 15. Grad südl. Breite, sowie auf Madagaskar gegraben und gelangen auf ostindischen Schiffen nach Europa. Das ist die Veranlassung zu der Bezeichnung ostindischer oder Bombay-Kopal.

b) Die westafrikanischen Kopale werden vorzugsweise in Angola und Benguela als rezent-fossile Harze gegraben. Es kommen folgende Sorten in Betracht:

6. Sierra-Leone-Kopal, nach TSCHIRCH hellgelbe, kugelige, mehrere Zentimeter große Stücke mit wulstiger Oberfläche und glasigem Bruch. Dieser „Kieselkopf“- oder „Rollstein-Kopal“ kommt hinsichtlich der Qualität dem Sansibar-Kopal nahe.

7. Accra-Kopal, unregelmäßige, oft knochenförmige Stücke mit verwitterter Oberfläche und Sprunglinien.

8. Benin-Kopal, kleine, kugelige oder knollige Stücke mit Verwitterungsschicht und glasigem Rande.

9. Kamerun-Kopal, wahrscheinlich von einer *Copaifera*-Art stammend, große, knollige, hellgelbliche oder hellrötliche, weiß bestäubte Stücke mit klarem Bruch.

10. Gabon-Kopal, rundliche oder etwas platte, 1–8 cm große, gelbliche bis blutrote, trübe Stücke mit platter Oberfläche, welche Sprunglinien aufweist.

11. Loango-Kopal, roter und weißer, unregelmäßige Körner bzw. flache Stücke mit schwacher Verwitterungsschicht.

12. Kongo-Kopal stammt nach GILG von *Copaifera Demensii* Harms. Unregelmäßige, vielfach eckige, hellgelbliche bis braunrötliche Stücke mit dünner Verwitterungsschicht und glasigem Bruch.

13. Angola-Kopal, farbloser, gelber, roter und brauner, bildet unregelmäßige, meist rundliche, kleine Stücke mit Verwitterungsschicht und facettierter Oberfläche.

14. Benguela-Kopal, helle oder dunkle, kugelförmige, platten- oder stalaktitenartige Stücke mit wulstiger Oberfläche.

c) Kauri-Kopal, neuseeländischer oder neukaledonischer Kopal, kommt in mehreren Sorten in den Handel, deren beste in Neu-Seeland gegraben wird. Die zweite Sorte, der Busch-Kopal, findet sich zwischen den Wurzeln der Bäume, die dritte Sorte fließt aus künstlichen Verwundungen der lebenden Bäume. Die Stammpflanze ist *Dammara australis* Don., die der Ware aus Neu-Kaledonien ist *Dammara ovata* Moore.

Die neuseeländische Sorte hat das *spez. Gew.* 1,109, ist bräunlich, mit dicker, kreideartiger Verwitterungskruste versehen, die neukaledonische besitzt das *spez. Gew.* 1,115, ist gelblich bis weißlich und besitzt eine bräunliche bis schwärzliche, mitunter metallisch schillernde Verwitterungskruste. Der Geschmack ist bei beiden Arten gewürzig. Die Handelssorten sind folgende: Kauri-Kopal hell, braun, dunkel, Busch-Kopal, extrafein hell, extrafein braun, $\frac{1}{4}$ geschält, hell aus Sydney, braun $\frac{3}{4}$ geschält, 25 % abdestilliert, weiß und rezent, naturell ungewaschen, naturell und fossil-naturell.

Gepulverter Kauri-Kopal kommt im zusammengepreßten Zustande unter der Bezeichnung „Block-Kowrie“ in den Handel.

d) Manila-Kopal, wahrscheinlich von *Dammara orientalis* stammend, auch „indischer, Philippinen- oder Borneo-Kopal“ genannt, wird auf den Philippinen, den Sundainseln und auf den Molukken gewonnen und ist eine mittelharte Sorte. Er bildet unregelmäßige Klumpen bis mehrere Kilogramm schwere Blöcke von bernsteingelber bis bräunlicher Farbe und matter Oberfläche. Im Innern ist der Manila-Kopal oft milchig trübe, wird aber beim Liegen an der Luft mit der Zeit klar. In 80 % iger Chloralhydratlösung ist er löslich. Er enthält ca. 5 % ätherisches Öl vom *spez. Gew.* 0,840 und dem *Kp* 165–170°.

e) Südamerikanische Kopale (Brasil-Kopale) stammen von *Hymenaea Courbaril* L. und anderen *Hymenaea*-Arten und werden in Brasilien, Amazonas und Venezuela als weiche, knollenförmige Stücke von den Bäumen oder Wurzeln abgelöst. Die Stücke sind gelb bis grün und besitzen eine kreideartige Kruste.

Im Handel unterscheidet man schließlich noch zwischen harten und weichen Kopalen. Übergießt man harten Kopal mit siedendem Wasser und läßt ihn eine halbe Stunde bedeckt darin stehen, so bleibt er unverändert, während weiche Kopale dann milchig und undurchsichtig werden.

Anwendung: Die Kopale bilden in der Firnis- und Lackindustrie die wertvollsten Materialien zur Herstellung der besten Präparate und werden dazu in den größten Mengen verwendet. Die härtesten Kopale dienen auch zur Herstellung von bernsteinartigen Gegenständen.

10. Ladanum ist das aus den Trichomen von kretensischen Cystusarten abgeschiedene und mit Hilfe von Lederriemen abgestrichene Harz.

Eigenschaften: Dunkelbraune oder schwarze, zähe, zwischen den Fingern erweichende, im frischen Bruch graue, sich bald schwärzende Stücke von angenehmem, ambraartigem Geruch, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol fast vollständig löslich sind.

Bestandteile: Ladanum in Massen enthält 86% Harz, 7% ätherisches Öl, 6% Extraktstoffe und im übrigen Verunreinigungen. „Gewundenes Ladanum“ enthält neben erdigen Bestandteilen 20% Harz, 1,9% Wachs, 0,6% Äpfelsäure, 3,6% Gummi u. s. w.

Anwendung: Zu kosmetischen und Räucherzwecken.

11. Mastix. Der von altersher hochgeschätzte Mastix stammt von *Pistacia lentiscus* var. γ Chia D. C., einer auf der Insel Chios kultivierten baumartigen Anacardiacee. Er tritt aus den durch Einschnitte verletzten Bäumen aus und fällt in Tropfenform herab. Jeder Baum liefert 4–5 kg Mastix.

Eigenschaften: Rundliche, gelbliche, oft etwas bestäubte, durchsichtige Körner von muschelartigem Bruch, welche beim Kauen nicht zerfallen, sondern erweichen. Sie sind fast völlig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, nur zum kleineren Teil löslich in Petroläther. Der Mastix unterliegt Verfälschungen mit Sandarak, Kolophonium, Fichtenharz, Seesalz u. s. w.

Bestandteile: Nach TSCHIRCH und REUTTER 4% α -Masticinsäure $C_{23}H_{36}O_4$ und eine damit isomere β -Masticinsäure, ferner 0,5% Masticolsäure $C_{23}H_{36}O_4$, 20% α -Masticonsäure $C_{32}H_{48}O_4$, 18% β -Masticonsäure $C_{32}H_{48}O_4$, 30% α -Masticoresen $C_{35}H_{56}O_4$, 20% β -Masticoresen, 2% ätherisches Öl und 5% Bitterstoff, Verunreinigungen u. s. w.

Anwendung: Im Orient in großen Mengen zum Kauen und zur Bereitung von Branntwein, in Europa zur Herstellung feiner Lacke, zur Holzvergoldung, zu Räucherpulvern, zu Zahnkitt u. s. w.

Andere Mastixsorten stammen aus Afghanistan und Beludschistan und gelangen über Bombay in den Handel, weitere von Nordafrika. Sie haben ebenfalls *Pistacia*-Arten zu Stammpflanzen und werden wie Chios-Mastix verwandt. Amerikanischer Mastix kommt von *Schinus molle* L.

12. Guajacharz stammt von der westindischen Zygophyllee *Guajacum officinale* L., aus deren Kernholz es durch Auskochen oder durch Erhitzen der der Länge nach durchbohrten Stämme über freiem Feuer gewonnen wird.

Eigenschaften: Die gewöhnliche Handelssorte bildet unregelmäßige, bestäubte, dunkelgrüne bis braunschwarze, im Bruch muschelige, an den Rändern durchscheinende Stücke von benzoeartigem Geruche, welche bei 85° schmelzen. Es kommen auch durch natürlichen Harzfluß entstandene Körner in den Handel. Man reinigt das Harz durch Lösen in Alkohol, Filtrieren und Verjagen des Alkohols. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. An der Luft nimmt es leicht Sauerstoff auf. Schmelzp. 85°.

Bestandteile: E. PAETZOLD fand in dem Harze Vanillin, Guajacgelb, Guajacsäure, Guajacharzsäure, Guajaconsäure (HADELICH), ätherisches Guajacöl, einen resenartigen Körper, Saponin, einen zu Blau oxydierbaren Körper, Guajacblau; prozentual: β -Harz 15%, Guajaconsäure 70,5%, Guajacharzsäure 11,25%, ätherisches Öl und Resen 1,00%, Guajacgelb, Guajacsäure, Vanillin und Verlust 2,25%.

Anwendung: Zur Herstellung der medizinisch verwendeten Guajactinktur, als Reagens zum Nachweis von Fermenten und von Blut, auch zu Firnissen.

Zur Klasse der Coniferenharze gehören ferner:

13. Resina Pini, eine größere Anzahl von Harzen verschiedener Pinus- und Picea-Arten, so von *Pinus silvestris* L., *Pinus strobus* L., *Pinus vulgaris* Link, *Pinus maritima* Poiret, *Abies sibirica* Ledeb. u. s. w., welche sämtlich die unter dem

Sammelnamen „Fichtenharz“ bekannten Drogen liefern. Diese Harze sind die Produkte, welche sich durch allmähliche Erhärtung des aus den Verwundungen der Bäume austretenden Balsams auf der Wundfläche selbst bilden. Auch die Überwallungsharze, d. h. die Harze, welche zur Bedeckung der Wundränder gebildet werden, gehören in diese Gruppe.

Eigenschaften: Mehr oder minder harte, gelblich- bis rötlichbraune Körner oder unregelmäßige Stücke, welche an den Rändern durchscheinen und unter dem Mikroskope Krystalle von Abietinsäure zeigen.

Bestandteile: Die Fichtenharze enthalten die unter den Terpentinen abgehandelten Substanzen.

Handelssorten: Außer den gewöhnlichen Fichtenharzen findet sich im Handel das sog. Wurzelpesch, Harzplatten, die sich zwischen Rinde und Holz dicker Wurzeln ansammeln, ferner Waldweihrauch, von jungen Föhren und Fichten abtropfende Harzkörnchen, die beim Verbrennen einen angenehmen Geruch erzeugen. Von einer gewissen Bedeutung ist der sog. Galipot oder Barras, das auf der Wundfläche von *Pinus maritima* eingetrocknete Harz. Der Galipot ist das reinere, der Barras das unreinere Harz. Beide enthalten vorzugsweise Pimarsäure, $C_{20}H_{30}O_2$.

Anwendung: Zu Pflastern, Harzseifen, als Zusatz zu Räuchermitteln, in der Lack- und Firnisindustrie u. s. w.

14. Sandarak ist das aus der Rinde von *Callitris quadrivalis* Ventenat, einer nordwestafrikanischen Conifere, infolge von Einschnitten oder auch tropfenförmig austretende Harz. Die Hauptmenge kommt aus Marokko; diese Ware ist der gewöhnliche, afrikanische oder Mogador-Sandarak, welcher über Marseille, bzw. Triest in den Handel kommt. Eine ähnliche Sorte kommt aus Alexandrien, eine dritte Sorte ist der australische Sandarak oder Pine gum; er stammt von *Callitris Preissii* Miq. und anderen *Callitris*-Arten. Eine vierte Sorte ist der von *Callitris sinensis* gewonnene chinesische Sandarak. Als „deutscher Sandarak“ kam früher das Wurzelharz von *Juniperus communis* L. in den Handel.

Eigenschaften: Der Mogador-Sandarak bildet körner-, tropfen- oder stalaktitenartige Stücke von 0,5–3 cm Länge. Diese sind blaßgelb bis bräunlich, durchsichtig, glänzend, außen bestäubt, häufig Einschlüsse enthaltend, spröde, von scharfem, muscheligem Bruch, härter als Mastix, vom spez. Gew. 1,064 bis 1,098, beim Kauen nicht wie Mastix erweichend, sondern zerfallend, bei 135° schmelzend, beim Verbrennen einen nicht angenehmen Geruch verbreitend. Mogador-Sandarak löst sich in Alkohol wie in Äther, zum Teil auch in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petroläther, Terpentinöl, Toluol und Xylol. Die Lösung 1:3 in Äther trübt sich bei weiterem Ätherzusatz. Er ist aschefrei und gibt die Säurezahl 130–160 und Verseifungszahlen von 163–168. Australischer Sandarak zeigt nach K. DIETERICH Säurezahlen von 139–155,84. Er ist in Petroläther leichter löslich und bildet größere Stücke als Mogador-Sandarak.

Bestandteile: Afrikanischer Sandarak enthält nach TSCHIRCH und BALZER Bitterstoff, ätherisches Öl, Sandaracolsäure $C_{45}H_{66}O_7$, Callitrolsäure $C_{62}H_{80}O_8$ (nach HENRY $C_{30}H_{48}O_5$), Sandaracin-säure $C_{22}H_{34}O_3$, Sandaracinolsäure $C_{24}H_{36}O_3$, Sandaracopimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ und Sandaracoresen $C_{22}H_{36}O_2$.

Anwendung: In der Lack- und Firnisindustrie als glanzgebendes Mittel, als Kitt, als Radierpulver und in der Pharmazie zur Herstellung von Pflastern.

15. Scammonium besteht aus dem eingetrockneten Milchsaff der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* L., den man gewinnt, indem man zur Blütezeit die oberen Teile der Wurzeln anschneidet und den austretenden Saft sammelt.

Eigenschaften: Aleppo-Scammonium bildet leichte, grünlichbraune, undurchsichtige, schwachglänzende Stücke von kratzendem, bitterem Geschmack. Sie sind mit Mehl, Stärke, Holzasche, Erde, Gummi, Pflanzenpulver u. s. w. verfälscht. Unverfälscht soll es zu 75–80% ätherlösliche Bestandteile und höchstens 8% Asche enthalten.

Smyrna-Scammonium besteht aus schweren, dunklen Klumpen oder Kuchen, die im Gegensatz zu Aleppo-Scammonium mit Wasser keine Emulsion geben. Es löst sich nur wenig in Alkohol bzw. in Äther.

Eine sehr reine Sorte, das Scammonium in Tränen, wird nicht mehr angetroffen.

Für pharmazeutische Zwecke wird das Harz aus der Scammoniumwurzel, wie das Jalapenharz (s. d.) aus der Jalapenwurzel gewonnen. Dieses Harz bildet graubraune, außen matte, im Bruch glänzende, spröde, aromatisch riechende, in Alkohol wie in Kalilauge lösliche Stücke von nicht mehr als 1% Aschegehalt.

Bestandteile: Der wirksame Bestandteil des Harzes ist Scammonin, $C_{34}H_{56}O_{16}$, identisch mit Jalapin, von dem es ca. 4% enthält.

Anwendung: Für medizinische Zwecke.

16. Schellack und Gummilack. Der „Stocklack“ stammt von den Zweigen der Sapindacee *Schleicheria trijuga* Willd. sowie wahrscheinlich auch einer Reihe anderer indischer Pflanzen, aus denen er infolge des Stiches der Weibchen von *Coccus Lacca* Kerr, einer Schildlaus, austritt, die Zweige umhüllt und auf ihnen 3–8 mm dicke Krusten bildet. Aus dem Stocklack wird durch Waschen mit Wasser der Körnerlack dargestellt, rundliche, mattglänzende, geruch- und geschmacklose, bis erbsengroße Stückchen, die zu Klumpen zusammengeschmolzen den Klumpenlack (Blocklack, *Lacca in massis*) geben. Nach anderer Leseart ist Blocklack der geschmolzene rohe Stocklack. Durch Behandeln von Stocklack mit schwacher Sodalösung und Abdampfen oder Fällen der Lösung mit Säure gewinnt man den „Lac-Dye“ genannten Farbstoff. „Lack-Lack“ wird durch Fällen der Sodalösung des Stocklackes mit Alaun gewonnen.

Das wichtigste Produkt des Stocklackes ist der Schellack, zu dessen Herstellung der Stocklack zunächst mit kaltem Wasser gewaschen wird, worauf man ihn in Kesseln über freiem Feuer mit Wasser zum Sieden erhitzt und vorsichtig Aschenlauge zufügt, die den Farbstoff löst, während der Schellack an die Oberfläche steigt; der abgeschöpfte Lack wird mit der Hand durch ein Tuch abgepreßt und dann auf Bananenblätter oder Kupferplatten ausgegossen, wo er rasch erhärtet. Nach mündlichen Mitteilungen eines Forschers (Dr. ROEDER) an den Autor wird der Schellackklumpen mit den Füßen festgehalten und mit den Händen rasch zu meterlangen und -breiten Blättern ausgezogen und dann zertrümmert.

Gereinigter Schellack wird durch Lösen von Schellack in kochender Sodalösung, luftdichtes Verschließen des Kessels, Erkaltenlassen, Abschöpfen des Fettes, Fällen des Schellacks mit Säure, Auswaschen, Erweichen in siedendem Wasser und Drehen in Zöpfe dargestellt. Weißer oder gebleichter Schellack wird ebenso dargestellt, nur unter Einschaltung der Operation des Bleichens mit Chlor.

Bestandteile: Nach TSCHIRCH und FARNER besteht der Stocklack aus 6% Wachs, 6,5% Farbstoff, 74,5% Reinharz, 9,5% Rückstand, 3,5% Wasser u. s. w. Das Reinharz besteht aus dem Resinotannolester einer einbasischen Säure, der Aleuritinsäure der Formel $C_{12}H_{25}O_2 \cdot COOH$, freien Fettsäuren, einem wachsartigen, einem resenartigen Körper und Erythrolaccin. Der Farbstoff, der früher unter dem Namen Lac-dye oder Lac-lac in den Handel kam, hat nach O. DIMROTH und St. GOLDSCHMIDT (A. 399, 62 [1913]) die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_{10}$ (Laccainsäure).

Anwendung: Der Schellack bildet die Grund- und Hauptmasse aller Möbelpolituren, ferner dient er zur Herstellung vieler Arten von Kitten und Lacken, darunter besonders Hutlack und Siegellack. In wässriger Boraxlösung gelöst, bildet er den Wasserfirnis. Des weiteren dient er zur Herstellung von Kitten (Marineleim), zu Feuerwerkssätzen und vielen anderen Zwecken.

17. Terpentine sind die wichtigsten Vertreter der Coniferenharze. Man unterscheidet sie hauptsächlich nach den Herkunftsländern.

1. Französischer Terpentin. Abstammung und Gewinnung: Der französische oder Bordeaux-Terpentin stammt von der Seestrandkiefer, *Pinus pinaster* Solander (*P. maritima* Poiret), welche im südwestlichen Frankreich südlich von Bordeaux, große Wälder bildet. Nach OESTERLE wird im Februar an der Stelle des Stammes, an der die Verwundung, die „Carre“, angelegt werden soll, die Rinde bis auf eine dünne Schicht entfernt, worauf im März

ein 4 *cm* langer, armbreiter und 1 *cm* dicker Span tangential längs herausgeschnitten, darunter ein Zinkblechstreifen eingeschlagen wird, unter dem ein irdener Topf angebracht wird, in den der Balsam fließt. Vom März bis Mai wird die Wunde alle 8 Tage, vom Juni bis Ende August dreimal in 14 Tagen und vom September bis Mitte Oktober wieder alle 8 Tage nach oben vergrößert. Der Terpentin wird aus den Töpfen zunächst in größere Sammelgefäße, dann in Fässer oder Zisternen entleert. Das auf der Wundfläche eintrocknende Harz ist der Galipot oder Barras. In den folgenden Jahren wird die Carre verlängert. Im ersten Jahre soll sie 65 *cm* betragen, in jedem der drei folgenden Jahre soll sie um 75 *cm* verlängert werden, im fünften um 80 *cm*. Die zweite Carre wird dann rechts von der ersten angebracht, so daß sie von der ersten um ein Drittel des Baumumfanges entfernt ist. Die dritte wird zwischen der ersten und zweiten angelegt. Später können noch mehrere Carres angelegt werden; ein Baum gibt bis 40 Jahre lang eine Ausbeute. Bei der „gemme à mort“ wird die Harzproduktion dadurch gesteigert, daß man gleichzeitig mehrere Carres anlegt. Eine Carre liefert im Jahre 1,5–2,7 *kg* Gemme (Terpentin) und Barras. Ein Baum von 200–300 *cm* Umfang kann bei gemme à mort im Jahre 9–14 *kg* liefern. Der rohe Harzbalsam (gemme molle) wird in den Produktionsgebieten selbst in Destillieren auf Terpentinöl und Kolo-phonium verarbeitet, s. Harzindustrie und Terpentinöl.

Eigenschaften: Nach dem *D. A. B.* ist Terpentin dickflüssig, riecht eigenartig und schmeckt bitter. Die im Terpentin gewöhnlich enthaltenen krystallinischen Ausscheidungen schmelzen im Wasserbade. Terpentin ist dann gelblichbraun und fast klar, trübt sich jedoch beim Erkalten wieder. Mit 5 Teilen Weingeist gibt er eine klare Lösung, die mit Wasser befeuchtetes Lackmuspapier rötet.

Bestandteile: Terpentin enthält 70–85 % Harz und 30–45 % Terpentinöl. TSCHIRCH und BRÜNING isolierten Bernsteinsäure, Bitterstoff, Pimarsäure der Zusammensetzung $C_{14}H_{22}O_2$, ferner zwei Pimarolsäuren, die untereinander isomer und der Pimarsäure homolog sind, dann ein Bordeaux-resen, welches in reinem Zustande nicht dargestellt werden konnte, und ein bei 150–170° siedendes ätherisches Öl vom spez. Gew. 0,865.

Anwendung: Terpentin dient zur Gewinnung von Terpentinöl und Kolo-phonium. Er wird in der Lack- und Firnisindustrie, zur Herstellung von Harz-seifen und Kitten, zum Auftragen von Lüsterfarben auf Metall und Porzellan und in der Arzneikunde zur Herstellung von Pflastern gebraucht.

Andere Terpentinsorten sind folgende:

2. Portugiesischer Terpentin, stammt ebenfalls von der Seestrandkiefer und wird auch in ähnlicher Weise wie der Bordeaux-Terpentin gewonnen. Auch die Eigenschaften und Bestandteile sind dieselben wie bei voriger Sorte.

3. Nordamerikanischer Terpentin, stammt vorzugsweise von *Pinus australis* Mich. Er wird gewonnen, indem in den Baum an seiner Basis ein großes Loch geschlagen wird, über welchem man dem Stamm eine breite, hohe, tiefe, nach innen winkelförmig zulaufende Verwundung beibringt, aus der das Exkret in die Grube fließt. Das Verfahren ist vielfach modifiziert worden.

Er bildet weiche Harzmassen, die nach TSCHIRCH und KORITSCHNER ca. 5 % mechanische Verunreinigungen, Bernsteinsäure, geruch- und geschmacklose Krystalle bildendes Reten der Formel $C_{18}H_{18}$, Bitterstoff, Abietinsäure, α - und β -Palabietinolsäure, ein Resen und zwischen 155 und 172° siedendes ätherisches Öl enthalten.

4. Österreichischer Terpentin stammt von der in Niederösterreich heimischen *Pinus Laricio* Poiret. Zur Ausbeutung gelangen nur alte Schwarzföhren. Im Frühjahr wird etwa 30–40 *cm* über dem Boden in den Baum eine Höhlung geschlagen, die etwa $\frac{1}{2}$ – $\frac{2}{3}$ der Stammbreite einnimmt. Über dieser Höhlung werden Rinde und Splint allmählich bis zu einer Höhe von 30–45 *cm* entfernt, worauf der Balsam in die Grube fließt. Die Wunde wird allmählich nach oben erweitert. Ein Baum kann 10–20 Jahre lang hintereinander ausgebeutet werden.

Eigenschaften: Nach TSCHIRCH und G. SCHMIDT bildet die Ware einen zähflüssigen, undurchsichtigen Balsam von Honigkonsistenz, angenehmem, terpeninölarartigem Geruch und bitterem, kratzendem Geschmack. *Spez. Gew.* 0,875.

Bestandteile: Bernsteinsäure, Laricopinonsäure, $C_{20}H_{28}O_4$, 2% Laricopinoresen und 35% zwischen 154 und 164° siedendes ätherisches Öl vom *spez. Gew.* 0,872.

5. Griechischer Terpentin. Dieser in ganz Griechenland wie auch an verschiedenen türkischen Orten gewonnene Terpentin stammt von *Pinus halepensis* Mill. und wird in ähnlicher Weise geerntet wie der französische.

Bestandteile: Nach DAMBERGIS: Kolophonium 78,57%, Terpentinöl 17,04%, Verlust bei 100° 14,04%, Asche 0,14%. Nach TSCHIRCH und SCHULZ enthält die Ware Halepopininsäure $C_{21}H_{32}O_2$, Halepopinitolsäure $C_{16}H_{26}O_2$, Halepopinolsäure $C_{17}H_{26}O_2$, Resen und andere Substanzen.

Anwendung: Außer zu den allgemeinen Zwecken der Terpentinverwendung wird das Produkt besonders zum Harzen des Weines benutzt.

6. Lärchenterpentin, auch venetianischer oder Gloriaterpentin genannt, stammt von *Larix decidua* Mill. und wird in Tirol sowie in den cottischen Alpen gewonnen, indem man in den Stamm im Frühjahr ein 2,5–4 cm weites Loch bohrt und dieses mit einem Holzzapfen verschließt. In dem Bohrloch sammelt sich dann der Balsam und wird im Herbst herausgeholt.

Eigenschaften: Der Lärchenterpentin ist klar, schwach fluoreszierend, etwas bitter, schwer und zu einem durchsichtigen Firnis eintrocknend, rechtsdrehend, vom *spez. Gew.* 1,185.

Bestandteile: Nach TSCHIRCH und WEIGEL enthält der Balsam Bitterstoff, Bernsteinsäure, Laricinolsäure, $C_{19}H_{28}O_2$, α -Larinolsäure und β -Larinolsäure, Resen und 5–6% schwer flüchtiges, bei 190° siedendes, und 15–16% leichter flüchtiges, bei 155–170° siedendes ätherisches Öl.

7. Kolophonium (s. Harzindustrie). Aus dem Kolophonium werden durch trockene Destillation Harzöle gewonnen.

Unter den Coniferenharzen begegnen wir zunächst dem

18. Thapsiaharz. Abstammung und Gewinnung: Das Thapsiaharz ist der eingetrocknete, extrahierte Milchsaft von *Thapsia garganica* L., einer nordafrikanischen und südeuropäischen Umbellifere, aus deren Wurzel es gewonnen wird.

Eigenschaften: Obgleich das Thapsiaharz den eigentlichen Harzen sehr nahesteht, da es nur ungefähr 1,2% in Alkohol unlösliche Bestandteile enthält, gehört es doch zu den Gummiharzen. Es bildet ein trübes, dunkles Extrakt von unangenehmem Geruch und außerordentlich scharfem Geschmack. Es ist außer in Alkohol zum größten Teile löslich in Äther und Chloroform.

Bestandteile: Der wirksame Bestandteil besteht aus einem blasenziehenden Stoffe, welcher bei 87° schmelzende Nadeln bildet, stickstofffrei und von neutraler Reaktion ist. Ferner enthält die Droge Thapsiasäure $C_{16}H_{30}O_4$, Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$, Euphorbon $C_{15}H_{24}O$, ein Terpen, ein Camphen, aromatisches Öl, ein schwefelhaltiges Harz, Gummi, Wachs, Fett u. s. w.

Anwendung: In der Medizin als blasenziehendes Mittel.

Fossile Harze.

Hierzu gehören außer dem schon oben erwähnten gegrabenen Kopal namentlich der **Bernstein** und ähnliche Harze.

Abstammung und Gewinnung. Der Bernstein stammt von vorweltlichen Abietineen, besonders von *Pinus succinifera* Conv. und *Pinus stroboides*, in denen er in Harzgallen entstand, aus Verwundungen austrat und sich zu Klumpen zusammenballte, die allmählich erhärteten. Die Bernsteinwälder liegen im Meeresboden; der Bernstein wird durch Stürme, die das Meer aufwühlen, an Land getragen. Dieser, der gefundene Bernstein, bildet den kleinsten Teil der Handelsware; der größte Teil wird an der samländischen Ostseeküste aus der sog. „blauen Erde“ bergmännisch durch eine von der preußischen Regierung konzessionierte Gesellschaft gewonnen. Man unterscheidet mehrere Sorten. Die Hauptmenge der Handelsware liefert

1. der Succinit oder eigentliche Bernstein. Er bildet durchsichtige oder durchscheinende, bis faustgroße oder noch größere Massen, welche nach O. HELM vor-

wiegend gelb, aber auch orange- oder hyacinthrot, braun, violett, grün, wasserhell, auch milchig oder kreideweiß gefärbt sind. Vielfach findet sich eine dunkle, fest anhaftende Verwitterungsschicht.

Im polarisierten Licht zeigen nur wenige Stücke deutliche Interferenzfarben; diese treten dagegen bei dem durch Erwärmen und Schmelzen kleiner Stücke zu Platten vereinigten Kunstbernstein hervor. Der Bruch ist muschelig, spröde und fettglänzend, die Härte beträgt nahezu 2–3, das *spez. Gew.* 1,05–1,096. Beim Verbrennen riecht der Bernstein angenehm aromatisch. Bei der Destillation gibt er 3–8% Bernsteinsäure, ein brenzliches Öl, Kohlensäure, Wasser und Wasserstoff. Als leicht zerreibliche Masse bleibt das Bernsteinkolophonium zurück. Der Aschengehalt beträgt 0,08–0,12%. Bernstein ist zu ca. 20–25% in Alkohol, zu ca. 20% in Äther, zu ca. 20% in Chloroform, zu ca. 13% in Methylalkohol, zu 4% in Schwefelkohlenstoff, in Spuren in Benzin löslich. *Schmelzp.* 250–300°. Vom Kopal unterscheidet sich Bernstein leicht durch seine Unlöslichkeit in Cajeputöl, in welchem Kopal löslich ist. Erhitzt man in einem Röhrchen ein Stückchen Bernstein, so entweichen schwefelwasserstoffhaltige Dämpfe, welche feuchtes Bleipapier schwärzen; bei Kopal ist dies nicht der Fall. Zur Erkennung einer Verfälschung mit Kolophonium betropft man die fraglichen Stücke mit Äther, Alkohol oder Schwefelkohlenstoff, wobei auf unechtem Bernstein ein matter Fleck bleibt, auf echtem nicht. Säurezahl nach WILLIAMS 15,4, Esterzahl 71,4, Verseifungszahl 86,8.

Bestandteile: Ca. 70% Bernsteinsäure-succinoresinolester, $C_{12}H_{20}O$, ca. 28% freie Succinoabietinsäure, ca. 2% Borneolester der Succinoabietinsäure.

2. Gedanit. Weißgelblich, durchsichtig, fluoresciert nicht, leicht zersplitternd, bei 140 und 180° sich aufblähend, enthält keine Bernsteinsäure.

3. Glessit. Ähnlich dem Succinit. Zeigt unter dem Mikroskop zellenartige Gebilde mit körnigem Inhalt. Schmelzpunkt wie beim Succinit. Enthält an Stelle des Borneols einen carvacrolartigen Stoff.

4. Stantienit (Schwarzharz), eine dunkle, undurchsichtige Sorte.

5. Beckerit (Braunharz), eine braune, zähe Sorte.

6. Sizilianischer Bernstein (Simelit), dem Ostseebernstein ähnlich, enthält aber nur 0,4% Bernsteinsäure.

7. Rumänischer Bernstein, fast identisch mit Ostseebernstein.

Bernsteinähnliche Harze sind der schweizerische Allingit, der im Wiener Sandstein vorkommende Copalin, der birmanische Birmat, der japanische Bernstein, der Apenninen-Bernstein, der spanische Bernstein, der galizische Bernstein, der Schrensit aus der Bukowina u. s. w. Für die Technik kommt fast ausschließlich der Ostseebernstein in Betracht.

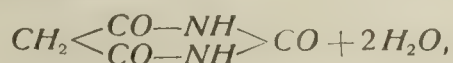
Verwendung und Handelssorten: Der Bernstein wird in der Lack- und Firnisindustrie, zur Herstellung von Gebrauchs- und Schmuckgegenständen, in der Medizin und zu Räucherungen verwendet. Nach ED. HANAUSEK werden die Bernsteinstücke nach Größe und Schönheit wie folgt sortiert: Sortiment- oder Hauptstücke, Tonnensteine, Knotel (Korallen), Firnissteine oder Graus zu Firnis (fein Korallenbruch, fein blank, gelbblank, seeblank, endrotblank, Erdrasuren, Abklöbsel, Schwarzfirnis); Sandsteine zu Räucherwerk, zur Herstellung von Bernsteinsäure, Bernsteinöl und Bernsteincampher; Schluck, Schlichschrauben sind schieferige, helle, große Stücke. Zu Rauchrequisiten sortiert man den Bernstein in Fliesen, Platten, Spitzenstein, Groß-Sprödes, runde Kuchen, kleine Arbeitsknochen, gemischter großer Grundstein u. s. w.

Verarbeitet wird der Bernstein auf der Drehbank; poliert wird er mit Tripel und Bimstein. Trübe Stücke klärt man mitunter durch langsames Erwärmen. Die Produktion beträgt ca. 400 t pro Jahr (s. a. Ambroid, Bd. I, 343).

Andere fossile Coniferenharze, wie Harlit, Krönleinit, Fichtelit, Retinit, Idrialit, Pyrrohetin, Rosthornit, Pianzit, Bombicit, Rohlederit u. s. w. finden sich in Braunkohlen- und Torflagern. Sie kommen für die Technik oder Medizin nicht in Frage.

Literatur: TSCHIRCH, Harze und Harzbehälter. Leipzig 1906. — DIETERICH, Analyse der Harze. Berlin 1900. — BOTTLE, Harze und Harzindustrie. Hannover 1907. Siedler.

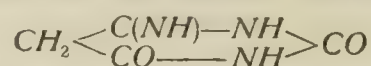
Barbitursäure, Malonylharnstoff,



bildet trimetrische Prismen, die ihr Krystallwasser im Exsiccator verlieren, wenig löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser. Die Verbindung zersetzt sich beim Schmelzen und spaltet beim Kochen mit Kalilauge Malonsäure ab. Mit Nitrit liefert

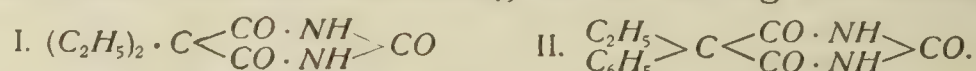
sie Violursäure, mit rauchender Salpetersäure Nitrobarbitursäure, mit Brom bei 100° Dibrombarbitursäure, bei der Methylierung Dimethylbarbitursäure.

Zur Darstellung erwärmt man 200 T. Alloxantin mit 600 T. konz. Schwefelsäure auf dem Dampfbade, so lange noch schwefelige Säure entweicht (ca. 3–4 Stunden). Dann versetzt man die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Eis, saugt das Alloxantin ab und krystallisiert aus kochendem Wasser um. Die Ausbeute beträgt ca. 150 T. (L. FINK, A. 132, 304 [1864]). Oder man stellt durch Einwirkung von Cyanessigäther auf Harnstoff Iminobarbitursäure



dar und erhitzt diese mit der 5fachen Menge verdünnter Salzsäure. (MERCK, D. R. P. 156385. M. CONRAD, A. 340, 312 [1905]; s. ferner MERCK, D. R. P. 171294).

Barbitursäure eignet sich zur Fällung des Furfurols, weil ihr Kondensationsprodukt mit diesem ganz unlöslich ist (R. JÄGER und E. UNGER, B. 35, 4443 [1902]). Sie dient ferner zum Haltbarmachen von Wasserstoffsperoxyd (MERCK, D. R. P. 216263). An sich ohne große technische Bedeutung ist sie wichtig als Muttersubstanz des



Veronals (I.) und Luminals (II.) (s. a. Diäthylbarbitursäure).

G. Cohn.

Bardella, Wismutbrandbinde nach BARDELEBEN, mit Wismutsubnitrat, Zinkoxyd, Bolus, Talkum und Glycerin imprägnierte Binde.

Zernik.

Barilla s. Soda unter Natriumverbindungen.

Barium, Ba, Atom-Gew. 137,37, ist ein silberweißes, glänzendes, weiches Metall vom spez. Gew. 3,75. Der Schmelzp. liegt nach älteren Angaben bei 850°, nach neueren bei 1150°. Es zersetzt Wasser sehr energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur. An der Luft läuft es erst grau, dann schwarz an und verbrennt beim Erhitzen mit glänzendem Licht.

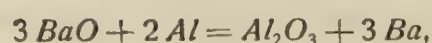
Dieses Metall gehörte lange zu den schwer zugänglichen und in seinen Eigenschaften wenig bekannten Stoffen. Dies lag wohl daran, daß die älteren Forscher zu seiner Darstellung den bis jetzt von keinem nennenswerten Erfolg begleiteten Weg der Elektrolyse eingeschlagen haben. Erst in letzter Zeit führte der Versuch, das Metall durch Reduktion aus seinen Verbindungen herzustellen, zu einer Methode, die die Gewinnung in größeren Mengen gestattet.

DAVY war der erste, dem die Zersetzung der Verbindungen der alkalischen Erden durch Elektrolyse gelang. Er formte aus feuchtem Bariumcarbonat, -sulfat oder -hydroxyd einen Napf, den er auf ein als Anode dienendes Platinblech stellte. In den Napf füllte er Quecksilber, in welches der negative Pol tauchte. Auf diese Weise bildete sich Bariumamalgam, das er durch Erhitzen in seine Bestandteile zersetzte. Untersuchungen späterer Forscher stellten fest, daß DAVY auf diesem Wege kein reines Metall erhalten konnte. Auf dem Umwege über das Amalgam versuchten auch andere, z. B. BUNSEN, BERZELIUS und GUNTZ, zu reinem Metall zu gelangen. Letzterer stellte durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Chlorbarium mit einer Quecksilberkathode 3% iges Bariumamalgam her und erwärmte es mit Unterbrechungen allmählich auf etwa 1000°, wobei er angeblich Hg-freies Metall erhielt.

Durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides versuchten u. a. BUNSEN und MATTHIESSEN, BORCHERS und STOCKEM, BÉLA V. LANGYEL die Darstellung des Bariums unter ähnlichen Versuchsbedingungen, die sie bei der Gewinnung von Calcium und Strontium eingehalten hatten, sie konnten jedoch kein Barium in regulinischer Form bekommen. STOCKEM stellte fest, daß sich das Metall in so feiner Verteilung abscheidet, daß es durch die Wirbel der Schmelze an die Anode gelangt und dort verbrennt. Außerdem scheint der Hauptteil des Stromes zur Reduktion der Schmelze zu einem Subchlorid verbraucht zu werden.

Durch Reduktion des Bariumoxyds mit Kaliumdampf versuchte zuerst BERZELIUS die Darstellung des Metalls. Er erhielt angeblich ein Gemenge von Barium und Kaliumsuboxyd, aus dem er ersteres mit Quecksilber auszog und durch Destillation reinigte. Von anderer Seite wurden Versuche unternommen, das Barium aus reinen Verbindungen durch Natrium (KERN) und Magnesium (WINKLER) zu reduzieren, jedoch dürfte dieser Weg bestenfalls zu Legierungen führen.

Angeregt durch GÜNTZ, der Bariumoxyd durch Aluminium mit Erfolg reduzierte (C. r. 1906, 339):



schuf C. MATIGNON neuerdings ein Verfahren (C. r. 1913, 1378), das nach seiner Ansicht fähig wäre, bei genügendem Bedarf den Markt mit sehr billigem Bariummetall zu versehen. Bariumoxyd wird mit pulverisiertem Silicium oder hochprozentigem Ferrosilicium zu Pastillen gepreßt und diese in einem evakuierten Stahlrohr, das von einem Porzellanrohr umgeben ist, in einem elektrischen Ofen einer leicht regulierbaren Erhitzung bis etwa 1200° unterworfen. Das nach der Gleichung



sich bildende Barium verflüchtigt sich und setzt sich an den kälteren Stellen des Stahlrohres ab, u. zw. in genügender Reinheit, weil die übrigen Bestandteile des Reaktionsgemisches bei 1200° nicht flüchtig sind. MATIGNON erhielt bei seinem ersten Versuch ohne jede Vorsichtsmaßregel ein 98,5%iges Barium. Bei Verwendung des für den obigen Prozeß sich sehr gut eignenden 90%igen Ferrosiliciums kann man mit 1 kg Silicium, das in dieser Form etwa 50 Pf. kostet, etwa 10 kg Barium herstellen.

Bisher ist für das Barium keine technische Verwendung bekannt, es ist jedoch möglich, daß ihm seine Eigenschaft, Wasser leicht zu zersetzen, zu einer Verwertung als Trockenmittel und der große Lichteffect bei seiner Verbrennung zu einer Anwendung in der Feuerwerksindustrie verhelfen wird. Es müßte dann aber den Wettbewerb mit den für diese Zwecke benutzten Metallen Calcium und Magnesium aufnehmen.

Literatur: Soweit sie hier nicht angegeben: BORCHERS, Elektro-Metallurgie, Leipzig 1903. DANNEEL, Spezielle Elektrochemie, Halle 1905. H. Kellermann.

Bariumverbindungen. Sie verdanken ihrem hohen spez. Gew. den Namen, der sich von βαρύς, schwer, ableitet (GUYTONDE MORVEAU). Das jetzt als Schwerspat allgemein bekannte Mineral wird zuerst 1602 von dem Schuster CASCIOROLUS in Bologna erwähnt. Dieser beobachtete, daß es durch Glühen mit Kohlenstaub und Firnis die Fähigkeit, zu phosphoreszieren, erlangt („Bologneser Leuchtsteine“). Die Baryterde wurde 1774 von SCHEELE entdeckt und von GAHN bald darauf als Bestandteil des Schwerspats erkannt.

Das Vorkommen von Bariumverbindungen ist im allgemeinen ein lokalisiertes. Am verbreitetsten ist der Schwerspat, das Bariumsulfat, der sich in großen Lagern vielfach in Deutschland (Harz, Thüringen, Sachsen, Westfalen) findet. Neben ihm hat nur der Witherit, das Bariumcarbonat, als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Bariumverbindungen, Bedeutung. Er wird in England (bei Cumberland in Northumberland), Steiermark und Tirol angetroffen. Häufig sind natürliche Barium- mit Calcium- und Strontiumminerale vergesellschaftet.

Die technisch wichtigsten Verbindungen des Bariums sind sein Oxyd und Superoxyd, das unlösliche Sulfat und Chromat, ferner eine Reihe löslicher Salze (Chlorid, Nitrat, Chlorat, Acetat etc.). Alle löslichen Bariumverbindungen sind starke Gifte. Charakteristisch für sie ist die grüne Färbung, die sie der entleuchteten Flamme erteilen.

Quantitative Bestimmung: Barium wird in den meisten Fällen als Bariumsulfat, BaSO_4 bestimmt, indem man zu der siedend heißen, schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung Schwefelsäure hinzufügt. Die Fällung muß vor dem Filtrieren genügend lange sich selbst überlassen bleiben (ca. 24 Stunden). Bariumsulfat hat die Neigung, lösliche Salze, insbesondere Bariumnitrat, Kaliumsulfat, Natriumnitrat, Magnesiumchlorid und Salze der Schwermetalle, mit niederzureißen. Je verdünnter die Flüssigkeit ist, umso weniger tritt diese Erscheinung hervor. Salpetersäure be-

einflußt die Genauigkeit der Analyse, weil sie etwas Sulfat löst. Das Filter muß mit dem Niederschlag vor dem Glühen getrocknet und im offenen Tiegel bei niedriger Temperatur verascht werden. Anderenfalls erhält man zu niedrige Zahlen, weil ein Teil des Sulfats durch die Filterkohle zu Bariumsulfid reduziert wird.

In einzelnen Fällen muß das Barium als Kieselfluorbarium, $BaF_2 \cdot SiF_4$, bestimmt werden (Trennung von Strontium).

Die in Wasser und Säuren unlöslichen Bariumverbindungen werden mit Natrium-Kaliumcarbonat im Platintiegel geschmolzen. Die Schmelze enthält dann alles Barium als Carbonat, das nach dem Waschen mit Wasser in Säure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt wird.

1. Bariumacetat, $Ba(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, wird durch Neutralisieren von Bariumsulfid oder -carbonat mit Essigsäure erhalten. Es bildet leichtlösliche Krystalle, die in der Färberei und Kattundruckerei zur Darstellung von Rotbeize benutzt werden. Ausführliche Behandlung s. essigsäure Salze.

2. Bariumcarbid, BaC_2 , s. Carbide.

3. Bariumcarbonat, Witherit, $BaCO_3$. Das Mineral bildet glänzende, farblose rhombische Krystalle oder derbe, gelbliche, schwach durchscheinende Massen, vom spez. Gew. 4,301. Künstlich erhält man die Substanz durch Fällung eines löslichen Bariumsalzes mit Soda oder Ammoncarbonat als zarten, weißen, leicht auswaschbaren Niederschlag (*D* 4,22–4,37). Zur Darstellung im großen dient die aus Bariumsulfat durch Reduktion erhaltene rohe Bariumsulfidlösung, in die man Kohlensäure einleitet. Dem Reaktionsprodukt ist in diesem Falle Schwefel beigemischt, den man durch Kochen mit Bariumhydroxyd in Lösung bringt. Nach einem wertvollen Verfahren der SOC. POUR L'UTILISATION DE L'AIR ET DE SES DÉRIVÉS (*F. P.* 408357) kann man Bariumcarbonat aus natürlichem oder künstlichem Bariumsulfat erhalten. Man erhitzt 100 T. desselben in feinsten Verteilung mit 150–200 T. Pottasche und 200 T. Wasser $\frac{1}{2}$ –1 Stunde unter 5 *Atm.* Druck. Die nach der Gleichung $BaSO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2SO_4$ verlaufende Reaktion ergibt eine Ausbeute bis zu 97%. Mit Soda gelingt die Umsetzung nur, wenn man ihre Menge um die Hälfte vermehrt. Schließlich gewinnt man Bariumcarbonat aus dem bei der Melasseverarbeitung resultierenden Bariumsaccharat in großen Mengen, indem man dieses mit Kohlensäure zerlegt.

Bariumcarbonat schmilzt bei Weißglut. Bei 1450° verliert es alle Kohlensäure und geht in Bariumoxyd über (A. HERZFELD und K. STIEPEL, *Zuck. Ind.* 1898, 830; H. E. BOEKE, *Z. anorg. Ch.* 50, 244 [1906]). Es löst sich in ca. 12000 T. Wasser. Unter geeigneten Bedingungen kann es in kolloidaler Form erhalten werden.

Bariumcarbonat dient zur Herstellung anderer Bariumverbindungen, zur Fabrikation reinfarbiger Ziegel und Terrakotten, von Porzellan (A. KIESEWETTER, *D. R. P.* 72475) und polierbarem Marmorersatz. Die Verwendung in der Glasfabrikation ist beschränkt. Es macht das Glas leichter schmelzbar, lichtbrechender, spezifisch schwerer und ansehnlicher. Ferner wird es zur Wasserreinigung benutzt (R. REICHLING, Königshoff-Crefeld, *D. R. P.* 211733; H. REISERT, Cöln-Braunsfeld, *D. R. P.* 225281).

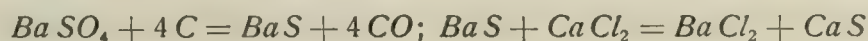
4. Bariumchlorat, $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$, stellt man durch Elektrolyse einer 70–80° warmen, gesättigten Bariumchloridlösung unter Verwendung von Platin-netzanoden und Graphitkathoden her (SCHUCKERT, *D. R. P.* 89844). Es entstehen primär Bariumhydroxyd und Chlor, die dann weiter in bekannter Weise aufeinander einwirken. S. a. Chlorate.

Das Salz bildet wasserhelle monokline Prismen, die sich reichlich in kaltem, leicht in heißem Wasser lösen. *D* 2,988–3,179. Bei raschem Erhitzen explodiert die

Substanz, desgleichen durch Stoß oder Schlag, wenn sie mit brennbaren Körpern gemischt ist.

Bariumchlorat dient in der Feuerwerkerei zur Herstellung grüner Flammensätze. Mit seiner Hilfe wurden eine Zeitlang kopflose Zündhölzer angefertigt (J. G. CHRISTENSEN, *D. R. P.* 163500; O. ROUTALA, *Z. angew. Ch.* **25**, 14 [1912]).

5. Bariumchlorid, Barium chloratum, $BaCl_2 + 2H_2O$, wird am rentabelsten aus Schwerspat erhalten (*Ch. Ztg.* **17**, 1848 [1893]). Wenn man diesen mit Kohle glüht, so wird er zu Bariumsulfid reduziert. Letzteres setzt sich mit beigemischem Calciumchlorid zu Bariumchlorid und Calciumsulfid um:



(Verfahren von DUFLOS).

Die Fabrikation umfaßt 3 Operationen: 1. Die Schmelzofenarbeit, 2. die Auslaugung, 3. die Krystallisation. Die Schmelze wird in Flammöfen (Soda-Handöfen) vorgenommen, welche eine gegen Alkalien vorzüglich widerstandsfähige Sohle haben. Diese besteht aus 2 Abteilungen, die durch eine niedrige Zwischenwand getrennt sind, und ist so gebaut, daß ein Herausfließen der Schmelze aus den Arbeitstüren nicht vorkommen kann. In jeder Abteilung wird eine Schmelze für sich vollständig fertig gemacht.

Die Rohmaterialien, 250 T. Schwerspat (93–96% $BaSO_4$ enthaltend), 170 T. Calciumchloridlösung (ca. 70–72% ig) und 100 T. Staubkohle werden in einer Trommel innigst gemischt. Es ist zwecklos, festes Calciumchlorid in Arbeit zu nehmen, da die Mischung doch mit Wasser zu einem steifen Brei angerührt werden muß. Andererseits ist die Verwendung dünnerer Calciumchloridlaugen unpraktisch, weil der Prozeß dann entsprechend mehr Wärme und Zeit beansprucht und der Ofen unter Umständen statt zweier nur eine Charge zu fassen vermag. Diese wird mit Schaufeln durch die Arbeitstüren oder durch eine Transportschnecke direkt aus der Mischtrommel durch eine Füllöffnung, welche die Decke des Ofens durchbricht, auf die Ofensohle befördert, mit einer Krähle gleichmäßig ausgebreitet und mit einer reduzierenden Flamme von 900–1000° unter regelmäßigem Umrühren und Durcharbeiten behandelt. Sie ist in 4 Stunden fertig und wird dann mittels eines zweckmäßig geformten Zieheisens in konische Blechkästen abgezogen. Nach dem Erkalten sieht sie fast schwarz aus. Der Bruch ist mittelgrau, mit schwarzen Punkten durchsetzt. Letztere bestehen aus Kohleteilchen und sind ein Beweis dafür, daß die Schmelze gelungen ist. Fehlen sie, so hat die Mischung zu wenig Kohle enthalten. Die Reduktion ist dann unvollständig und die Schmelze enthält demgemäß unverändertes Bariumsulfat. Dieses ist ferner an Flecken im Bruch kenntlich. Die Struktur der Masse muß gleichmäßig porös bis zum Rande sein. Ist sie speckig, so geht die nachfolgende Auslaugung schwieriger vonstatten und die Ausbeute wird schlechter. Der Gehalt einer gut geratenen Schmelze an Bariumchlorid beträgt 50–56%. Ihre Schwefelmenge soll 0,05–1% nicht überschreiten. Je geringer sie ist, umso weißer wird die Ware. Erweist sich der Schwefelgehalt, was man beim Auslaugen merken kann, zu hoch, so vermindert man in den folgenden Chargen die Menge der Kohle etwas oder erhöht die des Calciumchlorids. Das letztere muß aber mit großer Vorsicht geschehen, weil sich sonst die Mutterlaugen zu schnell mit Calciumchlorid anreichern und nicht oft genug zum Auslaugen der Schmelze verwendet werden können.

Zu dem Auslaugeprozeß dienen eiserne Kästen, welche mit durchlochtem Böden versehen sind. Das Wasser wird mit direktem Dampf zum Sieden gebracht und

extrahiert die doppelfaustgroßen Stücke der Schmelze. Die Laugen, welche 24° *Bé.* stark oder noch höherwertig sind, werden zur Krystallisation gebracht; schwächere, beim Auswaschen der Rückstände sich ergebende dienen zur Auslaugung frischen Materials. Der bei 100° getrocknete Schlamm enthält schließlich nur 0,5 % Bariumchlorid.

Die zur Krystallisation taugliche Lösung pumpt man in einen Sammelbottich und leitet mittels eines Dampfstrahlgebläses Kohlensäure ein, bis in einer Probe durch Bleiessig kein Sulfid mehr nachweisbar ist. Dann läßt man die Flüssigkeit sich einige Stunden klären, neutralisiert sie mit Salzsäure und dampft sie in eisernen, mit Lack überzogenen Pfannen auf 30° *Bé.* ein. Die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle werden durch Zentrifugieren gesammelt. Zur Herstellung von calciniertem Bariumchlorid nimmt man das Eindampfen in heizbaren, mit Rührwerk versehenen (THELENSchen) Pfannen vor. In diesen wird das fein krystallinische Salz mechanisch ausgesoggt. Dann calciniert man es in besonderen Öfen, indem man es mit eisernen Meißeln oft durchrührt. Es enthält 95 % $BaCl_2$, etwas Calciumchlorid und Wasser.

Die schließlich verbleibenden Calciumchloridlaugen dienen zur Herstellung neuer Schmelzen.

Man kann auch rohes Bariumsulfid (s. dieses) auf Bariumchlorid verarbeiten, indem man es in Salzsäure löst: $Ba S + 2 HCl = BaCl_2 + H_2 S$. Die Operation wird in gewöhnlichen Holzbottichen vorgenommen. Das bei der Zersetzung in großen Mengen entweichende Schwefelwasserstoffgas muß ohne Belästigung der Umgebung beseitigt werden, sofern man für dasselbe keine weitere Verwendung hat. Deshalb ist der Bottich mit einem dicht verschließbaren Deckel versehen, auf den ein weiter hölzerner Abzug aufgesetzt ist, welcher das giftige Gas in den Fabrikschornstein ableitet. Des weiteren ist er mit einem mechanischen Rührwerk ausgestattet und mit einer Tonröhre, die bis auf seinen Boden reicht und zum Eingießen der Salzsäure dient. Der Deckel trägt einen Schieberkasten, durch den das pulverförmige Bariumsulfid eingetragen wird. Man füllt erst Salzsäure ein und gibt dann allmählich das Sulfid hinzu, um eine zu stürmische Schwefelwasserstoffentwicklung zu vermeiden. Zuletzt wird Dampf eingeleitet, um das Auflösen zu beschleunigen und die letzten Reste des Schwefelwasserstoffs zu vertreiben. Will man die Lösung auf Blanc fixe (s. d.) verarbeiten, dann schadet ein kleiner Überschuß von Salzsäure nicht. Will man aber Bariumchloridkrystalle herstellen, dann sorgt man für einen geringen Überschuß von Sulfid — die Flüssigkeit soll Curcumapapier schwach bräunen —, welcher bezweckt, Eisen, Mangan und Tonerde unlöslich abzuscheiden. Die Entfernung des Schwefelwasserstoffs stößt in den meisten Fabriken auf die größten Schwierigkeiten. Wenn tunlich, führt man ihn deshalb durch Verbrennung in schwefelige Säure über, die man auf Schwefelsäure verarbeitet.

Andere Verfahren, Bariumsulfid in Bariumchlorid umzuwandeln, indem man es mit Chlor behandelt (CONSORTIUM F. ELEKTROCHEM. IND., Nürnberg, *D. R. P.* 162913) oder mit Magnesiumchlorid (R. HEINZ, Hannover, *D. R. P.* 186738) oder mit Eisenchlorid (*E. P.* 8184 [1902]) u. v. a. werden nicht mehr ausgeführt.

Steht Witherit billig zur Verfügung, während andererseits Calciumchlorid nicht als Nebenprodukt zu haben ist, so kann dieser in vorteilhafter Weise zur Gewinnung von Bariumchlorid dienen. Er wird mit warmer verdünnter Salzsäure, von der man einen Überschuß möglichst vermeidet, in Lösung gebracht. Diese dient fast ausschließlich zur Herstellung von Blanc fixe.

Reines Bariumchlorid darf durch Blutlaugensalz und Schwefelammon nicht gefärbt werden (Nachweis von Eisen und Kupfer). Fällt man es mit Schwefelsäure, so darf das Filtrat keinen Verdampfungsrückstand hinterlassen (Alkali, Calciumsalz). Eisenhaltiges Salz sieht gelblich aus, calciumchloridhaltiges ist hygroskopisch. Die Reinigung läßt sich ev. leicht durch Umkrystallisieren bewerkstelligen, nötigenfalls unter Zusatz von Salzsäure, in der Bariumchlorid wesentlich schwerer als in Wasser löslich ist. Eisen wird der Lösung durch Digerieren mit etwas Bariumcarbonat oder -sulfid entzogen.

Bariumchlorid bildet farblose, flache, vierseitige Tafeln des rhombischen Systems, die an den Ecken schräg abgestumpft sind. D 3,054. Die Krystalle sind luftbeständig, schmecken scharf salzig-bitter, wirken ekelerregend und sind giftig. Beim Erhitzen verlieren sie das Krystallwasser, u. zw. 1 Mol. bei wesentlich niedrigerer Temperatur als das andere, nehmen es aber beim Liegen an der Luft wieder auf. Das Salz verknistert in der Flamme. Es wird durch Röntgen- und Becquerelstrahlen zur Fluorescenz gebracht.

100 T. Wasser lösen bei

5° 32,2 T.	20° 35,7 T.	50° 43,6 T.	80° 52,4 T.
10° 33,3 „	30° 38,2 „	60° 46,4 „	90° 55,6 „
15° 34,5 „	40° 40,8 „	70° 49,4 „	100° 58,8 „

In absolutem Alkohol ist Bariumchlorid nicht, in Methylalkohol wenig löslich. Salpetersäure fällt Bariumnitrat aus.

Das wasserfreie Salz bildet eine weiße, bei 965° schmelzende Masse. D 3,856.

Bariumchlorid dient vielfach zur Verhinderung der Kesselsteinbildung bei Verwendung harten gipshaltigen Wassers, ferner in sehr beträchtlicher Menge zur Fabrikation von Permanentweiß und anderer Bariumsalze. In der Tonwarenindustrie wird es benutzt, um das Ausblühen der Tonwaren zu verhindern, indem es die in ihnen enthaltenen löslichen Sulfate in Bariumsulfat überführt und so ihr Auswittern unmöglich macht (HENTSCHKE und NIEMER, Sommerfeld, *D. R. P.* 208478).

6. Bariumchromat, Barytgelb, s. Chromfarben.

7. Bariumcyanid, $Ba(CN)_2$, entsteht neben Bariumcyanamid, wenn man Bariumcarbid bei 600–700° mit Stickstoff behandelt. Die Reaktionen verlaufen nach den Gleichungen:



Technisch arbeitet man derart, daß man die Bildung des Bariumcarbids gleichzeitig mit seiner Umwandlung in die Stickstoffverbindungen vornimmt, indem man ein Gemisch von Bariumcarbonat oder -oxyd und Kohle im Stickstoffstrome möglichst hoch erhitzt. Das Verfahren wurde schon 1860 von MARGUERITTE und SOURDEVAL gefunden. Seine praktische Ausführung macht erhebliche Schwierigkeiten, weil die Schamotte von den Reagenzien, namentlich dem Baryt selbst, bei der hohen Temperatur angegriffen wird und weil die Erhitzung in den üblichen Apparaten ungleichmäßig ist. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es notwendig, die Kapseln oder Röhren, in denen die Erhitzung vorgenommen wird, in zweckmäßiger Weise anzuordnen (W. FELD, Hönningen, *D. R. P.* 149803). Die Flammengase sollen parallel zur Achse der Kapseln streichen und die Erhitzung soll diskontinuierlich erfolgen (*BASF, D. R. P.* 190955). Aus den oben gegebenen Reaktionsgleichungen ist ersichtlich, daß das Bariumcyanid erst sekundär unter Verlust von Kohlenstoff in Bariumcyanamid übergeht. Es gelingt, diese Reaktion rückgängig zu machen, indem man das rohe Bariumcyanid, das ca. 40% Cyanamid enthält, bei mittlerer Temperatur (700–800°) mit kohlenstoffhaltigen Gasen, wie Acetylen u. s. w. behandelt. Auch

dieser Prozeß wird zweckmäßig mit der Hauptreaktion vereinigt: aus 1 T. Holzkohle und 3 T. Bariumcarbonat geformte Briketts werden erst im Stickstoffstrom auf 1500° erhitzt. Sobald die Stickstoffabsorption vollendet ist, läßt man auf 1100° abkühlen und leitet während des weiteren Abkühlens kohlenstoffsaures Generatorgas über die Masse (*BASF, D. R. P.* 197394). Dieses Verfahren zur Gewinnung von Bariumcyanid ist zurzeit das beste.

8. Bariumfluorid, BaF_2 , wird aus Kryolith durch Kochen mit Barythydratlösung erhalten, ferner durch Auflösen von Bariumcarbonat oder -hydroxyd in Fluorwasserstoffsäure oder durch Umsetzung von Bariumnitrat mit Fluornatrium. Es bildet ein weißes, körniges, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver. *Schmelzp.* 1280°; *D* 4,58.

9. Bariummanganat, Mangangrün, Kasseler Grün, ROSENSTIEHLS Grün, ursprünglich von L. SCHAD hergestellt, wird durch Glühen von 3–4 T. Ätzbaryt, 2 T. Bariumnitrat und 0,5 T. Mangansuperoxyd oder von 14 T. Manganoxyd, 80 T. Bariumnitrat und 80 T. Schwerspat oder von 1 T. Braunstein und 3 T. Bariumsuperoxyd gewonnen. Das Erhitzen dieser Gemische darf nicht bis zum Schmelzen getrieben werden. BÖTTGER fällt Bariumnitrat mit Manganchloratlösung. Der violette Niederschlag von mangansaurem Barium wird nach dem Trocknen mit Bariumhydroxyd zusammen geglüht, wobei er rein grün wird. Hierauf wird er mit Wasser gewaschen u. s. w.

Mangangrün ist eine nicht gesundheitsschädliche Malerfarbe, die von Kalk nicht angegriffen wird und sich deshalb besonders für Freskomalerei eignet (*F. DONATH, Dingler* 263, 245 [1887]). Doch soll es gegen Feuchtigkeit empfindlich sein.

10. Bariumnitrat, $Ba(NO_3)_2$, wird durch allmähliches Eintragen der berechneten Menge Natronsalpeter in eine heiße Bariumchloridlösung (32° Bé.) dargestellt. Es fällt sofort aus und wird nach dem Waschen durch Umkrystallisieren gereinigt. Zu diesem Zweck stellt man in verbleiten Holzkästen eine Lösung von 24° Bé. her, läßt sie durch Absitzen sich klären und dann krystallisieren. Die Mutterlauge dient zum Reinigen neuer Krystalle.

Das Salz wird ferner durch Behandlung von Witherit oder Bariumsulfid mit Salpetersäure erhalten. Im letzteren Falle fängt man den entweichenden Schwefelwasserstoff in Natronlauge auf. Der Prozeß verläuft recht glatt.

Seitdem Calciumnitrat technisch billigst fabriziert wird, hat man zahlreiche Versuche gemacht, es zur Gewinnung von Bariumnitrat zu verwenden, die zum Teil das gesteckte Ziel erreichen. So erhitzen die CHEM. WERKE vorm. DR. HEINRICH BYK, Charlottenburg, 385 T. Kalksalpeter mit 238 T. technischem Bariumcarbonat 2 Stunden auf 120–130° (*D. R. P.* 242243). Doch verläuft die Reaktion auch bei Gegenwart von Wasser, u. zw. schon bei gewöhnlicher Temperatur (BYK, *D. P. R.* 249489) und liefert dann eine Ausbeute von 90% Bariumnitrat. Conf. K. PULS, K. KRUG und NORDDEUTSCHE CHEM. WERKE in Harburg, die den Prozeß unnötiger Weise in der Hitze und unter Druck ausführen (*D. R. P.* 198861).

Weniger aussichtsreich erscheinen die Verfahren, welche vom Bariumsulfid ausgehen und es direkt oder durch Vermittlung anderer Salze (Bariumoxalat und -phosphat) mit Calciumnitrat in Reaktion bringen (TRAINE und HELLMERS, Cöln, *D. R. P.* 204476, 205167).

Bariumnitrat bildet wasserfreie reguläre Oktaeder. $D_{17,5}$, 3,23–3,24. *Schmelzp.* 575°. 100 T. Wasser lösen bei 10° 7 T., bei 20° 9,2 T., bei 100° 32,2 T. In verdünnter Salzsäure, Salpetersäure sowie in Alkohol ist das Salz schwerer löslich. Beim Erhitzen geht es erst in Bariumnitrit und dann unter völliger Zersetzung in Bariumoxyd über.

In der Hauptmenge dient es — wenn auch nicht in dem großen Umfang wie früher — zur Herstellung von Bariumsuperoxyd, z. T. auch zur Erzeugung grüner Flammensätze in der Feuerwerkerei und einiger Sprengpulversorten.

11. Bariumnitrit, $Ba(NO_2)_2 + H_2O$, entsteht aus Bariumchlorid durch Umsetzung mit Natriumnitrit (J. MATUSCHEK, *Ch. Ind.* **25**, 207 [1902]; O. N. WITT und K. LUDWIG, *B.* **36**, 4384 [1903]). Man löst 360 T. 96 % iges Nitrit in 1000 T. kochendem Wasser und trägt in diese Lösung ein Gemisch von 360 T. Nitrit und 610 T. Bariumchlorid ein. Das abgeschiedene Kochsalz wird heiß abgeschleudert. Beim Erkalten krystallisiert Bariumchlorid aus. Während es aus wenig Wasser umkrystallisiert wird, dient die nitrihaltige Mutterlauge zur Umwandlung einer neuen Menge obigen Gemisches.

Hexagonale, durchsichtige, sechseitige Prismen, nicht hygroskopisch. *Schmelzp.* 220°. 100 T. Wasser lösen bei 0° 58 T., bei 35° 97 T.

12. Bariumoxyde. Zu diesen gehört das Bariumoxyd BaO , sein Hydrat $Ba(OH)_2$ und das Bariumsuperoxyd BaO_2 .

a) Bariumoxyd, Baryt, BaO . Ausgangsmaterial bilden Witherit, Schwerpat und Bariumnitrat. Durch Glühen des letzteren wurde Bariumoxyd bis 1900 fast ausschließlich gewonnen. Das hatte seinen Grund darin, daß der Baryt zur Weiterverarbeitung auf Bariumsuperoxyd eine möglichst poröse Beschaffenheit haben muß, anderenfalls er nicht genügend Sauerstoff absorbiert. Diese unerläßliche Bedingung ist nun sehr leicht zu erfüllen, wenn man vom Bariumnitrat ausgeht und dieses durch Erhitzen zerlegt. Die entweichenden Gase blähen dann das Material in erwünschter Weise auf.

Das Verfahren rührt von Q. und A. BRIN, Paris, her (*E. P.* 151 [1885]; *E. P.* 7867 [1885]). Man erhitzt das Nitrat in offenen Tiegeln, besser in Muffeln auf 1000–1500°. Die Tiegel stehen auf einem Herd aus feuerfestem Material, dessen Roststäbe dicht nebeneinander liegen und die ganze Breite des Herdes einnehmen. Feuerung erfolgt mit Koks. Jeder Tiegel wird mit 16–20 kg Bariumnitrat beschickt. Das Anheizen muß sehr vorsichtig geschehen, um das Springen der Tiegel zu vermeiden. Nach ca. 4 Stunden fließt das Nitrat, nach weiterem 3stündigen Erhitzen ist seine Zersetzung beendet. Die Muffeln werden mehrere Stunden auf Weißglut erhitzt. Ihr Boden wird zweckmäßig durch eingelegte metallische Platten gegen das Durchsickern der Schmelze geschützt (P. MARTIN, Paris, *D. R. P.* 128500). Man läßt sie schließlich im partiellen Vakuum erkalten. Die entweichenden Stickstoffoxyde können bis zu 30 % nutzbar gemacht und auf käufliche Salpetersäure oder auf Bariumnitrat verarbeitet werden (BARIUMOXYDGES. M. B. H., Hönningen a. Rh., *D. R. P.* 237357). Doch wird von anderer Seite eine so weit gehende Ausnutzbarkeit der Stickstoffoxyde bezweifelt. Das erhaltene Bariumoxyd ist mindestens 90 % ig.

Die ganze Fabrikation eignet sich nicht für kontinuierlichen Betrieb. Sie ist sehr umständlich, erfordert viel Arbeitskraft, Brennmaterial und Tiegel, da diese in der Regel nur einmal benutzt werden können, und ist aus diesem Grunde, wie auch wegen des Verlustes an Salpetersäure sehr teuer (G. WACHTEL, *Färb. Ztg.* **11**, 113 [1900]; *Ch. Ztg. Rep.* **24**, 162 [1000]; *Z. angew. Ch.* **13**, 498 [1900]).

Zur Darstellung des Baryts aus Bariumcarbonat eignet sich Witherit besser als das Kunstprodukt. So einfach die auszuführende Reaktion erscheint ($BaCO_3 = BaO + CO_2$), so schwierig ist ihre praktische Ausführung. Das liegt einerseits daran, daß der Prozeß umkehrbar ist, die Kohlensäure sich also wieder mit dem Bariumoxyd zu vereinigen trachtet, andererseits daran, daß man ganz bestimmte Arbeitsbedin-

gungen einhalten muß, um die gewünschte Porosität des Endproduktes zu erzielen. Die erste Schwierigkeit wird dadurch beseitigt, daß man dem Witherit einen Beischlag von Kohle gibt. Diese reduziert bei Glühtemperatur die Kohlensäure zu Kohlenoxyd und macht also die Umkehrung des Reduktionsprozesses unmöglich. Natürlich muß man auch die Kohlensäure der Heizgase dem Gute fernhalten, also möglichst gasdichtes Tiegelmateriel benutzen. Zur Erzielung der Porosität muß man ein völliges Zusammenschmelzen der Masse verhindern oder dem Witherit Substanzen beimischen, die eine Aufblähung der Masse während der Reaktion herbeiführen geeignet sind. Von untergeordneter Bedeutung für die Güte des Endproduktes ist aber ein Wassergehalt der Ausgangsmaterialien, ein Säuregehalt der Tiegel oder Muffeln oder ungleichmäßiges Erhitzen des Gemisches. Die Bedingungen, die für das Gelingen des Prozesses notwendig sind, sind in dem *D. R. P.* 259997 der CHEM. FABR. GRÜNAU, LANDSHOFF UND MEYER, A.-G., und W. KIRCHNER, Grünau, festgelegt worden. Beachtet man sie, so erhält man ein äußerst poröses, mürbes Bariumoxyd, das nur Spuren von Kohlensäure enthält, sich leicht mit Wasser ablöschen läßt und ein über 90% iges Bariumsuperoxyd liefert.

Das Verschmelzen des Baryts mit den Tiegelwänden kann man dadurch verhindern, daß man sie mit Kartonpapier auskleidet, welches in der Hitze verkohlt (BONNET, RAMEL, SAVIGNY, GIRARD, MARNAS, *D. R. P.* 104171) — doch ist dieses Verfahren für den Großbetrieb ungeeignet und liefert ein minderwertiges Produkt — während man die Einwirkung der Heizgase durch Verkitten der Tiegeldeckel mit Lehm vermeidet, ferner durch schützende Zwischenschichten, bestehend aus Bariumoxyd oder -superoxyd (CH. ROLLIN & THE HEDWORTH BARIUM CO. Ltd., New castle-on-Tyne, *D. R. P.* 259626, conf. auch H. SCHULZE, Bernburg, *D. R. P.* 240267).

Die Aufblähung des Baryts bewirkt man zweckmäßig durch Substanzen, die ihm keine neuen Reaktionsprodukte zuführen, also z. B. durch Bariumnitrat, Kohle, Teer ($BaCO_3 + Ba[NO_3]_2 + 2C = 2BaO + 2NO_2 + 3CO$; GEBR. SIEMENS & CO., Charlottenburg, *D. R. P.* 158950, 200987) oder durch Bariumsuperoxyd (M. HERZFELD, Hagen i. W., *D. R. P.* 195287). Letzteres Verfahren scheint aber niemals ausgeführt worden zu sein.

Statt der Kohle kann man zur Reduktion Bariumcarbid verwenden (A. R. FRANK, Charlottenburg, *D. R. P.* 135330): $3BaCO_3 + BaC_2 = 4BaO + 5CO$. Die innigst gemischten Materialien werden unter Luftabschluß erhitzt. Dieses Verfahren hat den Vorzug, daß man bei niedrigerer Temperatur als sonst üblich arbeiten und trotzdem eine vollständige Reduktion erzielen kann.

Auf die verschiedenen Methoden, fertiges Bariumhydroxyd oder hartes Bariumoxyd zu porösem Baryt umzuarbeiten, soll nicht eingegangen werden, weil ihre Unzweckmäßigkeit offensichtlich ist (*D. R. P.* 108255, 142051, 172070, 259626).

Besser als in Tiegeln erfolgt das Brennen des Gutes in Kapseln oder Röhren, die von den Flammgasen gleichmäßig umspült werden. Diskontinuierliche Erhitzung ist zweckmäßig (BASF, *D. R. P.* 190955). Man benutzt auch elektrische Öfen, die als Lichtbogen- und Widerstandsöfen konstruiert sind und mit Gleichstrom gespeist werden. Mit solchen Öfen wird in Italien gearbeitet (Conf. R. BATTISTONI, Ancona, und R. ROTELLI, Venedig, *D. R. P.* 211337; *A. P.* 888956; H. SCHULZE, Bernburg, *D. R. P.* 231645). Absaugen der Reaktionsgase ist sehr empfehlenswert (CHEM. FABRIK COSWIG, Anhalt, *D. R. P.* 258593; K. BORNEMANN, Aachen, *D. P. a. B.* 61416 [1911]). Unter dem Namen „Oxycarbid“ oder „Bariundum“ kommt ein im elektrischen Ofen gewonnenes Produkt in den Handel,

welches 80–85 % Bariumoxyd neben 10–12 % Bariumcarbid und 3–5 % Bariumcyanid enthält.

In neuester Zeit hat sich ein von R. HEINZ herrührendes Verfahren allgemein Geltung verschafft, weil es kontinuierlich arbeitet, eine vollkommene und zuverlässige Zersetzung des Bariumcarbonats gewährleistet und sich durch große Einfachheit und Billigkeit auszeichnet. Trotz des etwas höheren Preises kommt ausschließlich der natürliche Witherit zur Verwendung, der mit keinerlei Zusätzen versehen wird. Man brennt ihn in ununterbrochenem Betriebe in Schachtföfen. Ein bestimmtes Ofensystem ist nicht Bedingung, doch muß es die richtige Führung des Glühprozesses, die für das Gelingen von ausschlaggebender Bedeutung ist, garantieren. Das zum Ofenbau verwendete hochbasische Steinmaterial muß bester Qualität sein und tadellos vermauert werden. Die gewöhnlichen Magnesitsteine sind ihres ziemlich bedeutenden Schwundes und ihrer geringen Haltbarkeit wegen hierfür weniger geeignet. Der Ofen wird mit Generatorgas betrieben, da nur Gasfeuerung die notwendigen Variationen, die der Glühprozeß erfordert, zuläßt und die unbedingte Möglichkeit einer raschen Änderung und allmählichen Steigerung der Temperatur sowie die zuverlässige Regulierung des Zuges sichert. Zu rasch gesteigerte und zu hohe Temperatur bringen infolge von Materialverdampfung Verluste in der Ausbeute mit sich. Diese beträgt bei einem Steinkohlenverbrauch von ca. 125 % durchschnittlich 70 % Bariumoxyd, auf das verwendete Bariumcarbonat berechnet. Die Brenndauer beträgt ca. 12 Stunden. Es sind alle Bedingungen für rationelle und günstige Arbeit vorhanden. Das Prinzip ist sehr einfach; doch erfordert die Durchführung in praxi große Sorgfalt. Der erhaltene Baryt ist 95 % ig und für die Herstellung von Bariumsuperoxyd sehr geeignet (HEINZ, *Ch. Ztg.* 25, 199 [1901]).

Als drittes technisch benutztes — u. zw. billigstes — Ausgangsmaterial kommt Schwerspat in Betracht. Dieser wird mit Kohle im elektrischen Ofen verschmolzen. Es entsteht zunächst Bariumsulfid, das sich mit überschüssigem Spat zu Bariumoxyd umsetzt ($4BaSO_4 + 4C = BaS + 3BaSO_4 + 4CO \rightarrow 4BaO + 4SO_2$). Das von C. S. BRADLEY, Avon, und C. B. JACOBS, East Orange, herrührende Verfahren wird von der UNITED BARIUM COMPANY OF NIAGARA FALLS N. Y. ausgeführt (*D. R. P.* 111667; Conf. JACOBS, *J. Ch. I.* 21, 391 [1902]). Auf 137 T. Schwerspat verwendet man 7–12 T. Koks in innigster Mischung. Das Reaktionsprodukt enthält neben 60 % Baryt immerhin 40 % Bariumsulfid. Es wird an Ort und Stelle auf Ätzbaryt weiterverarbeitet.

Bariumoxyd bildet eine grauweiße, zerreibliche Masse, die auch in durchsichtigen Würfeln erhalten werden kann. *D* 5,72; 5,32. Bei 2000° ist es völlig geschmolzen. Es leitet die Elektrizität nicht. Wasser nimmt es unter Entwicklung von Wärme auf, die sich bis zum Glühen und Schmelzen des entstehenden Ätzbaryts steigern kann. Zu stark gebrannter Baryt wird nur sehr langsam gelöscht. Bariumoxyd dient vorwiegend zur Herstellung von Ätzbaryt und Bariumsuperoxyd.

b) Bariumoxydhydrat, Bariumhydroxyd, Ätzbaryt, $Ba(OH)_2 + 8H_2O$. Wenn man Witherit bei Gegenwart von überhitztem Wasserdampf glüht, so gewinnt man Ätzbaryt. Diese direkte Darstellung ist jetzt verlassen worden, weil es ökonomischer ist, das Bariumcarbonat erst in Bariumoxyd zu verwandeln und dieses mit Wasser abzulöschen. Der Prozeß geht umso rascher vor sich, je poröser das Bariumoxyd ist und je niedriger die Temperatur war, bei der es erhalten wurde. Der meiste Ätzbaryt wird jetzt auf diesem Wege dargestellt. Eine nicht geringe Menge wird ferner durch Zersetzung von Bariumsulfid gewonnen. Am besten eignet sich hierzu

das Gemisch von 60% Bariumoxyd und 40% Bariumsulfid, das nach dem BRADLEY-JACOBSSchen Verfahren (s. o.) aus Schwerspat entsteht. Beim Auflösen in Wasser geht nicht nur der Baryt in das Hydroxyd über, sondern auch die Hälfte des Bariumsulfids wird in dieses Produkt umgewandelt: $2BaS + 2H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2$. Es krystallisiert direkt aus und enthält weniger als 1% Verunreinigungen. In den Laugen ist das Sulfhydrat enthalten. Das Verfahren, mit dem man 97–98% Spat in lösliche Form bringen kann, stellt sich sehr billig ein (Ch. B. JACOBS, *J. Ch. I.* 21, 391 [1902]).

Andere Methoden, das Bariumsulfid zur Gewinnung von Ätzbaryt nutzbar zu machen, indem man es mit Schwermetallverbindungen, wie Manganhydroxyd, Eisenoxydhydrat, Zinkstaub, Zinkoxyd etc. behandelt, werden nicht mehr in Anwendung gebracht. Dagegen sind in neuerer Zeit Verfahren ersonnen worden, Ätzbaryt durch elektrolytische Zersetzung von Bariumchlorid oder -carbonat herzustellen. Bei der Elektrolyse von Bariumchlorid (A. CLEMM, Mannheim, *D. R. P.* 227096) gewinnt man Chlor als Nebenprodukt. SIEMENS & HALSKE A.-G., Berlin, (*D. R. P.* 241043) zersetzen Bariumcarbonat, indem sie als Elektrolyten ein lösliches Bariumsalz verwenden, dessen Säure (Chlorsäure, Überchlorsäure) sich im Verlauf des Prozesses ständig regeneriert. Es bleibt abzuwarten, ob eines dieser Verfahren praktische Bedeutung gewinnt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß das Bariumcarbonat, welches bei der Melasse-entzuckerung mittels Ätzbaryts entsteht, auf verschiedenen Wegen in letzteren rückverwandelt werden kann, ohne daß wertlose Nebenprodukte entstehen. In Italien führt man es in Bariumsulfid über, das mit Wasser bei Gegenwart von Natronlauge glatt Ätzbaryt liefert. Alle bei diesem Prozeß abfallenden Nebenprodukte, wie Natriumsulfhydrat, Schwefel, schweflige Säure, Kohlenoxyd, Kohlensäure werden in ökonomischer Weise verwertet (E. VIEWEG, *Ztschr. f. Zuckerind. in Böhmen*, 34, 38 [1909]).

Bariumhydroxyd bildet wasserhelle monokline Krystalle mit 8 Mol. Krystallwasser, von denen es an trockener Luft 7 verliert. Das letzte Molekül geht erst bei Dunkelrotglut weg. Bei heller Rotglut entsteht Bariumoxyd, im Luftstrom Bariumsuperoxyd. *Schmelzp.* 78°. Die wässerige Lösung reagiert stark alkalisch, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und wird durch Alkohol nicht gefällt. 100 T. Wasser lösen bei 0° 1,5 T. BaO , bei 15° 2,89 T., bei 50° 11,75 T., bei 80° 90,77 T.

Bariumhydroxyd dient zur Entzuckerung von Melasse, zur Darstellung von Ätzalkalien aus den Sulfaten, in der analytischen Chemie etc. Über seine Verwendung in der Freskomalerei s. G. LEUCHS, *Ch. Ztg.* 35, 821 [1911].

Bariumsuperoxyd (Bariumperoxyd, Barium hyperoxydatum) BaO_2 kann, wie erwähnt, nur aus einem lockeren, porösen Bariumoxyd leicht und mit befriedigender Ausbeute gewonnen werden, wie es nach dem HEINZschen Verfahren aus Witherit oder durch Glühen von Nitrat entsteht (R. HEINZ, *Ch. Ztg.* 25, 199 [1901]). Man erhitzt das Oxyd in senkrechten oder schräg stehenden schachtförmigen Retorten von oblongem oder rechteckigem Querschnitt, die ein bequemes Füllen und Entleeren gestatten, oder auch in Muffeln mit eingebauten Etagen, deren Feuerung so geleitet ist, daß sie sowohl im ganzen, wie auch jede Etage für sich geheizt werden können. Es wird hierbei eine gleichmäßige Erhitzung bei guter Ausnutzung des Brennmaterials erreicht. Die Temperatur wird auf 500 bis 600° gehalten. Die Oxydation des Baryts zu Superoxyd erfolgt jetzt ausnahmslos mit Preßluft, die durch Überleiten über Ätznatron sorgfältig von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreit wird. Die Absorption des Sauerstoffs erfolgt unter diesen Bedingungen sehr rasch und

zuverlässig, und es resultiert ein 90—92 % iges Superoxyd. Nur die grünlich aussehenden Stücke sind gut geraten. Die weißen und grauen werden sorgfältig ausgelesen und der nächsten Charge zugeschlagen.

Durch feine Verteilung des Baryts und Verwendung dünner Schichten kann man die Sauerstoffaufnahme sehr erleichtern (SOC. ITALIAN. DEI FORNI ELETTRICI IL CONSIGLIERE DELEGATO und G. A. BARBIERI, Rom, *D. R. P.* 254314). Über die Verwendung metallischer Katalysatoren s. V. BOLLO und E. CADENACCIO, *D. R. P.* 249072, 250417.

Ganz reines Bariumsuperoxyd stellt man durch Vermittlung seines Hydrates $BaO_2 + 8H_2O$ her. Dieses gewinnt man aus technischem Peroxyd, indem man es mit Wasser fein verreibt, mit kalter verdünnter Salzsäure in Lösung bringt und letztere mit überschüssiger gesättigter Bariumhydroxydlösung absättigt, oder direkter, indem man es mit der 10fachen Menge 8 % iger Ätzbarytlösung bei 50° unter öfterem Rühren behandelt (*Merck*, *D. R. P.* 170351). Alkalien sind nicht geeignet, das Superoxyd in die hydratische Form überzuführen. Diese gibt beim Trocknen ihr Krystallwasser ab.

Bariumsuperoxyd bildet eine harte grau-grünliche Masse, nach der Reinigung ein farbloses, in Wasser unlösliches Pulver, das gegen Kohlensäure empfindlich ist. Beim Glühen zerfällt es quantitativ in Sauerstoff und Bariumoxyd. Schlecht in Säcken verpacktes und dadurch zerstreutes Superoxyd kann unter Umständen Hadern und andere brennbare Stoffe in Brand setzen.

Der Gehalt bester Handelsmarken an BaO_2 beträgt über 90 %, mittelguter 80—85 %. Die Hauptverunreinigung ist Bariumoxyd. Man bestimmt den Wert durch Titration mit $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung, nachdem man das Superoxyd in kalter sehr verdünnter Salzsäure (D 1,01—1,05) gelöst hat. Vielfach wird auch erst das Barium mit verdünnter Schwefelsäure (1:6) vor der Titration ausgefällt. In diesem Falle ist das Resultat aber sehr vom Feinheitsgrade des Superoxyds abhängig (A. CHWALA, *Z. anorg. Ch.* **21**, 589 [1908]). Andere Titrationsmethoden werden in der Praxis nicht angewendet, trotzdem sie z. T. genauere Resultate geben — CHWALA l. c.; J. QUINCKE, *Z. anal. Ch.* **31**, 28 [1892] —, weil sie zu kompliziert sind oder besondere Apparatur erfordern. Doch sei erwähnt, daß das jodometrische Verfahren ebenso genau ist und in gewisser Beziehung Vorteile vor der Permanganatmethode hat. Man löst das Peroxyd in verdünnter Salzsäure, fügt Jodkaliumlösung hinzu und titriert das freigewordene Jod mit Thiosulfatlösung (A. LÖB, *Ch. Ztg. Rep.* **30**, 1275 [1906]).

Bariumsuperoxydhydrat besteht aus weißen, perlmutterglänzenden Schuppen, von denen sich nur 0,168 g in 100 T. Wasser mit alkalischer Reaktion lösen.

Bariumsuperoxyd wird zu ganz überwiegendem Teile zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd verbraucht, wobei man als Nebenprodukt Blanc fixe gewinnt, z. T. auch — wenn auch nicht mehr in Deutschland — zur Herstellung von Sauerstoff. Ferner dient es vielfach zum Bleichen vegetabilischer und animalischer Substanzen. Das zur Desinfektion von Wohnräumen etc. dienende „Autan“ enthält Bariumsuperoxyd. Dieses wird ferner, mit Aluminiumpulver gemischt, zur Herstellung der in der Aluminothermie benutzten Zündkirschen gebraucht. *Merck* gewinnt mit seiner Hilfe Bariumpercarbonat (*D. R. P.* 178019, 179771, 179828).

Das meiste Bariumsuperoxyd wird in Deutschland und England fabriziert. Die jährliche Produktion beträgt etwa 10000 t.

13. Bariumsulfat, Schwer-, Blüten-, Floraspat, schwefelsaurer Baryt; Permanent-, Mineral-, Schnee-, Neuweiß, Blanc fixe, $BaSO_4$. Schwerspat wird an vielen Orten in Deutschland durch Bergbau gewonnen, hauptsächlich bei Neu-

stadt im Odenwald, bei Lohr am Main (Spessart), bei Waldshut in Baden, bei Königsee in Thüringen. In mächtigen Lagern kommt er in Italien vor (Albenga, in der Valsassina). Oft findet er sich an denselben Stellen in rein weißen, rhombisch-kristallinen Stücken, wie auch in kleinen gelblich oder rötlich gefärbten Brocken.

Die Aufarbeitung des Naturproduktes geschieht auf rein mechanischem Wege. Die bergmännisch gewonnenen Stücke werden in rein weiße, rötlich oder gelblich gefärbte sortiert. Jede Sorte wird für sich in passenden zementierten Reservoirien einem starken Wasserstrahl ausgesetzt und mit eisernen Krücken fortwährend umgearbeitet, um anhängende Bergart, erdige und tonige Bestandteile wegzuschlämmen. Dann werden die Stücke getrocknet, ev. nochmals sortiert und auf dem Steinbrecher, oder, wenn sie schon genügend klein sind, auf Kollergängen zerkleinert. Darauf gelangt das Gut auf Mahlgänge, in denen es 3-, oft sogar 4mal gemahlen wird, so daß es schließlich ein unfühbares Pulver bildet. Die Steine der Mahlgänge in den Schwerspatmühlen sind französischer Herkunft, weil diese am geringsten abgenutzt werden. Der gelbliche oder rötliche Ton des Pulvers wird vielfach durch eine Komplementärfärbung, die durch Zusatz von etwas Ultramarin erfolgt, beseitigt („getötet“). Die reinsten und am feinsten gemahlenen Sorten heißen Blüten- oder Floraspat. Häufig wird der Spat auch auf Rohrmühlen mit Wasser feingemahlen und dann in Setzbottichen („Bleichbottichen“) unter Zusatz von Salzsäure mit Preßluft durchgerührt und mit Dampf erhitzt. Durch diese Operation wird Eisen entfernt. Dann trocknet man das Produkt in Drehrohröfen und pulvert es in Schleudermühlen.

Um dem Spat ohne große Kosten größere Deckkraft zu verleihen, schmilzt man ihn nach A. MOFFATT (*D. R. P.* 250092) mit Natriumsulfat zusammen und scheidet aus der abgekühlten Schmelze das Sulfat durch Wasser in feinst verteilter Form wieder ab.

Die Prüfung des Schwerspats erstreckt sich vor allem auf die Feinheit des Pulvers. Sie wird durch Ausstreichen mit einem Horn- oder Stahlspatel festgestellt. Einen Gehalt an Bariumcarbonat, Gips, Kreide, Eisen und Ultramarin ergibt, falls man Interesse daran hat, die übliche Analyse. Praktiker befeuchten etwas Pulver auf einer Glastafel mit Terpentinöl. Reiner Spat gibt eine farblose durchscheinende Masse, während rötlicher, gelber und grauer sehr deutlich hervortritt und auch der Feinheitsgrad gut beurteilt werden kann. Die Probe ersetzt geübten Fachleuten durchaus die Analyse.

Künstliches Bariumsulfat wird entweder als Neben- oder als Hauptprodukt dargestellt. Das erstere ist der Fall bei der Fabrikation von Wasserstoffsuperoxyd, wobei das Bariumsuperoxyd mit Schwefelsäure zerlegt wird. Als Hauptprodukt erhält man den Körper aus Bariumsulfid oder Witherit. Das Sulfid wird in der bereits oben geschilderten Weise in eine Bariumchloridlösung übergeführt. Man überläßt sie einige Zeit lang der Ruhe, damit sich unlösliche Verunreinigungen absetzen können, und zapft dann die geklärte Flüssigkeit in den zur Fällung bestimmten Bottich ab. Ein Filtrieren der ganzen Flüssigkeit ist nur zu empfehlen, wenn man eine Filterpresse zur Verfügung hat. Dagegen läßt es sich nicht umgehen, den Rest der Lösung, welcher den Bodensatz enthält, durch Filtration zu klären. Die Fällung der Bariumchloridlösung wird mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure oder Natrium- oder Magnesiumsulfatlösung unter energischem Rühren vorgenommen. Es ist durchaus nicht gleichgültig, welches Fällungsmittel man anwendet. Der mit freier Säure erhaltene Niederschlag setzt sich schnell und vollkommen zu Boden, der mit Salzen erhaltene langsam, und die überstehende Flüssigkeit bleibt stets

milchig getrübt. Wahrscheinlich ist der erste Niederschlag krystallinisch, der letzte amorph. Letzterer hat wesentlich größere Deckkraft als ersterer, was für manche Verwendungsart von größter Bedeutung ist. Um das Absetzen zu erleichtern, pflegt man die Fällung mit Salzen oft bei 70—80° vorzunehmen. Die Laugen, welche freie Salzsäure enthalten, werden zum Lösen neuen Schwefelbariums benutzt; die, welche Kochsalz resp. Magnesiumchlorid enthalten, sind wertlos und werden fortgegossen. Die Schwefelsäure muß sehr sorgfältig ausgewaschen werden, während ein Gehalt des Bariumsulfats an Kochsalz oder Magnesiumchlorid weniger störend ist. Wichtig ist noch, daß das zur Verwendung gelangende Wasser möglichst rein, namentlich frei von organischen Stoffen und Eisen ist, anderenfalls die Farbenreinheit des fertigen Produktes leiden kann. Am besten ist immer reines weiches Quell- oder Gebirgswasser.

Die Darstellung des Permanentweiß aus Witherit weicht von der beschriebenen in keiner Weise ab. Ein großer Vorteil der Verwendung des Bariumcarbonats besteht darin, daß statt des giftigen Schwefelwasserstoffes die harmlosere Kohlensäure gebunden wird. Man kann deshalb das Auflösen in Salzsäure in jedem gut ventilierten Fabrikationsraum vornehmen. Der Witherit muß möglichst fein verteilt sein, und der Lösungsprozeß muß durch energisches Kochen unterstützt werden. Der nicht lösbare Rückstand wird beseitigt. Hat man ein sehr reines Rohmaterial zur Verfügung, so kann man es direkt durch Schwefelsäure zersetzen. Dieser Prozeß verläuft wesentlich schneller, wenn man gleichzeitig ca. 2% Salzsäure zusetzt (PELOUZE), wohl, weil diese zunächst ein wasserlösliches Umsetzungsprodukt liefert. Verunreinigungen, Gangart etc. können durch Schlämmen beseitigt werden.

Blanc fixe kommt in Form einer steifen Pasta mit 15–20% Wassergehalt in den Handel. Zeigt der Teig Risse, so ist der zulässige Grad der Entwässerung überschritten worden, und es muß Wasser zugeknetet werden, weil sonst die Deckfähigkeit leidet und eine gleichmäßige Mischung mit Wasser schwerer zu erzielen ist. Das aus Witherit hergestellte Weiß ist im allgemeinen reiner als das aus Bariumsulfid. Mischt man es mit 2% iger Leimlösung und fertigt Anstriche auf Papier an, so müssen diese rein weiß erscheinen und bei nicht zu starkem Knittern fest haften; anderenfalls ist die Farbe nicht feinkörnig genug oder enthält noch Säure.

Bariumsulfat ist ein rein weißes, erdiges, sehr schweres, geschmack- und geruchloses Pulver, in Wasser und Säuren praktisch unlöslich. 1 l Wasser löst bei 18° 2,3 mg künstliches Bariumsulfat. Es kann aus geschmolzenem Natriumsulfat oder Bariumchlorid umkrystallisiert werden (H. C. COOPER und T. S. FULLER, *Am. Soc.* **33**, 845 [1911]). Man kann ihm durch geeignete Behandlung Radioaktivität verleihen (B. v. LENGYEL, *B.* **33**, 1237 [1900]). D^{17} 4,4697 (nat.), 4,53 (künstl.). Bei sehr hoher Temperatur schmilzt Bariumsulfat und verflüchtigt sich vollständig. Über ein angeblich kolloidales Präparat s. J. L. SACHER, *Ch. Ztg.* **35**, 1447 [1911]. Beim Glühen mit Kohle wird es zu Bariumsulfid reduziert. Gegen Licht, Wärme und chemische Einflüsse jeder Art, insbesondere gegen Schwefelwasserstoff — daher der Name Permanentweiß — ist es völlig indifferent.

Seine ausgedehnteste Verwendung findet es in Teigform in der Tapeten-, Buntpapier- und Kartonfabrikation. Hier erzeugt es — ohne Zusatz von Talk u. s. w. — unter der Bürste einen sonst unerreichten Satinglanz, der der Feuchtigkeit widersteht. Für photographische Papiere wird es verwendet, um ihre Unebenheiten zu verdecken. Als Anstrichfarbe kommt es weniger in Betracht, weil es an Deckkraft anderen Farben nachsteht. Aus demselben Grunde wird es in der Ölmalerei fast nie für sich allein gebraucht, sondern nur als Zusatzfarbe, einerseits zum Ver-

schneiden von Blei- und Zinkweiß, Chromoxydgrün, Berlinerblau u. s. w., andererseits als Basis für hellgetönte Farben, wozu es sich seines reinen Weiß und seiner Unveränderlichkeit wegen ganz besonders eignet. Nach C. A. F. MEISSNER (*D. R. P.* 4626; *Dingler* 232, 488 [1879]) soll man ein für Ölfarben geeignetes Blanc fixe erhalten, wenn man das mit Sulfaten erhaltene Produkt stark glüht, mit kaltem Wasser abschreckt, dann wieder trocknet und mahlt. Sehr groß ist die Verwendung von Schwerspat und Blanc fixe in der Lackfarbenfabrikation aus Teerfarbstoffen. In diesem Falle ist der Körper kein Verschnittmittel, sondern das zur Erzielung des optischen und maltechnischen Effektes notwendige Substrat. Schwerspat dient ferner noch bei der Fabrikation von künstlichem Elfenbein, von Kautschukwaren u. a.

Erwähnt sei schließlich noch, daß reines Bariumsulfat in der Medizin verwendet wird, um den Darminhalt bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen sichtbar zu machen. In Italien wird der Gorgonzolakäse vielfach mit einer dicken Kruste von Schwerspat versehen (E. ASBRAND, *Ch. Ztg.* 34, 1324 [1910]).

14. Bariumsulfid, Barium sulfuratum, Schwefelbarium, *BaS*. Wenn man Schwerspat mit Kohle erhitzt, wird er bei relativ niedriger Temperatur zu Bariumsulfid reduziert. Die Reaktion verläuft bei 600–800° nach der Gleichung:



Bei höherer Temperatur wirken 4 Atome Kohlenstoff auf 1 *Mol.* Spat ein, und es entsteht statt der Kohlensäure Kohlenoxyd. Zur Durchführung des Prozesses ist es unbedingt nötig, den Schwerspat mit der Kohle in innigste Berührung zu bringen. Früher pflegte man deshalb die feinstgemahlenen Substanzen mit Teer, Asphalt, Harz u. s. w. zu mengen und aus der plastischen Masse Ziegel zu formen, die in Schachtöfen erhitzt wurden. Jetzt wird der gebrochene Spat mit 30–37% geschleuderter Steinkohle und mit Wasser in Rohrmühlen feinst gemahlen. Dann gelangt die Masse in Form eines dicken Breies in einen Drehrohrbrennofen, wie solche in der Zementfabrikation benutzt werden und worin die Reduktion vor sich geht (s. Mörtel).

In Amerika haben mangelnde Schulung der dortigen Arbeiter und hohe Arbeitslöhne zuerst dazu geführt, mechanische Öfen zu benutzen. Man wendet dort den Revolverofen an („BRUCKNER-Roaster“), der von der Sodaindustrie her bekannt ist. Er liefert ausgezeichnete Resultate. Doch ist die Flugstaubbildung nicht unbeträchtlich, so daß man gut tut, eine kleine Flugstaubkammer hinter dem Ofen einzuschalten. Er macht ca. 30 Umdrehungen in der Minute. Ein Revolver von 2 *m* Durchmesser und 4 *m* Länge liefert Material für eine tägliche Erzeugung von 10000 *kg* Lithopone (O. NAGEL, *Z. angew. Ch.* 25, 617 [1913]).

Ferner sind auch Flammöfen in Gebrauch, welche kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeiten. Im ersteren Falle wird das Material durch eine Arbeitstür oder besser durch einen an der Ofendecke vorgesehenen Fülltrichter an dem vom Rost entfernten Ende chargiert und allmählich gegen die Feuerbrücke geschaufelt, während frisches Material am anderen Ende periodisch nachgegeben wird. Im letzteren Falle wird die ganze Charge auf einmal in einer einige *cm* hohen Schicht am Herde ausgebreitet. Natürlich ist ersteres Verfahren vorteilhafter. Schließlich werden auch noch Retortenöfen, welche kontinuierlich, und Muffelöfen, welche diskontinuierlich betrieben werden, verwendet. Diese Öfen verbrauchen zwar mehr Brennstoff als Flammöfen, schließen aber Oxydationsverluste fast ganz aus.

Das einem modernen Drehrohrbrennofen entstammende Produkt enthält ca. 60–70% wasserlösliches Bariumsulfid, 20–25% säurelösliche Anteile (Carbonat und Silicat) und 5% Rückstand. Noch rotwarm wird es in Auslaugekästen gebracht, in denen es mit heißem Wasser gelöst wird. Hierbei geht es zur einen Hälfte in Bariumhydroxyd, zur anderen in Bariumhydrosulfid über. Man setzt der Lösung zweckmäßig 1–2% Natronlauge (36° *Bé.*) zu. Durch diesen Kunstgriff gelangt man bei der Verarbeitung späterhin zu farblosen Krystallen. In England bedient man

sich zum systematischen Auslaugen der Schmelze eines mit perforiertem Boden versehenen Gefäßes, welches oberhalb eines größeren Reservoirs angeordnet ist. Die Lösung wird mittels einer Pumpenleitung aus dem unteren Gefäß, welches durch Dampf erwärmt werden kann, in das obere zurückgeführt, bis die gewünschte Konzentration erreicht ist. Dann werden beide Gefäße entleert und mit frischer Masse bzw. Wasser beschickt. Zweckmäßig arbeitet man mit zwei unteren und zwei oberen Gefäßen, welche abwechselnd beschickt und entleert werden (O. NAGEL, Journ. Ind. Eng. Chem. **2**, 341 1900]; *Ch. Ztg. Rep.* **34**, 510 [1910], *Z. angew. Ch.* **25**, 617 [1913]). Die Lauge wird ohne weitere Reinigung auf andere Bariumverbindungen verarbeitet oder dient zur Entzuckerung von Melasse. Der säurelösliche Anteil des Rückstandes wird in Bariumchlorid übergeführt.

In älteren Fabriken wird die Reduktion des Schwerspatz zu Schwefelbarium in Retortenöfen vorgenommen. Die aus Schamotteplatten zusammengefügt Retorten sind in einem Ofen wagerecht über- und nebeneinander so eingemauert, daß alle Seiten von der Glut bestrichen werden können. Die Ein- und Ausladeöffnungen müssen luftdicht verschließbar sein. Die Retorten sind an ihren Decken mit einem oder mehreren Schlitzfenstern versehen, die den ungehinderten Abzug des Kohlenoxyds gestatten. Letzteres entwickelt sich in solcher Menge, daß man es zum Heizen der oberen Retorten mit verwenden kann. Es ist klar, daß sich dieser Ofen besser als ein Flammofen zur Reduktion des Spates eignen muß, weil in letzterem unter Umständen eine Oxydation des Sulfids eintreten kann, die in Retortenöfen ausgeschlossen ist. Die einfache Konstruktion der letzteren gestattet ferner eine rasche und mühevolle Beschickung. Mit derselben Menge Brennmaterial kann man schließlich doppelt so viel Spat brennen wie in einem Flammofen von weitaus größerer Dimension. Der Betrieb wird kontinuierlich gestaltet. Das Gemisch von Spat und Kohle wird mit Wasser zusammengeknetet und in Backsteinform gebracht. Die Steine müssen sorgfältig getrocknet werden. Das Glühen nimmt 4 Stunden pro Retorte in Anspruch. Nach 2 Stunden wird das Glühgut einmal umgewendet. Die Beendigung der Reduktion erkennt man daran, daß der Masse, welche in Mehlform zusammengefallen ist, keine blauen Kohlenoxydflammen mehr entsteigen. Man zieht sie noch glühend mit eisernen Krücken aus den Retorten und läßt sie in eiserne, luftdicht verschließbare Kästen fallen. Nach dem Abkühlen wird sie möglichst bald in die Versandfässer gepackt, weil sie etwas hygroskopisch ist.

Das BRADLEY-JACOBSche Verfahren der Reduktion des Schwerspatz im elektrischen Ofen ist bereits besprochen worden. Es liefert ein sehr brauchbares Gemisch von Bariumoxyd und -sulfid.

Bariumsulfid ist eine pulverig-graue, lockere Masse, die an der Luft Kohlensäure und Wasser anzieht und sich oxydiert. Von Wasser wird sie, wie angegeben, zersetzt. Die Verbindung dient zur Herstellung löslicher und unlöslicher Bariumverbindungen (Blanc fixe, Lithopone, Bariumcarbonat, -nitrat, -chlorid, -hydroxyd u. s. w.) und zur Entzuckerung von Melasse, ferner zum Enthaairen von Häuten. In der forensischen Analyse benutzt man sie zur Entwicklung von reinem (arsenfreiem) Schwefelwasserstoff.

15. Bariumsuperoxyd, s. S. 178.

16. Bariumthiosulfat, unterschwefligsaures Barium, $BaS_2O_3 + H_2O$, entsteht aus Bariumsulfid bei Luftzutritt. Im großen gewinnt man es aus Bariumsulfid, von dem man 24,4 T. zu einer heißen Lösung von 24,8 T. Natriumthiosulfat in 100 T. Wasser zufügt. Die Substanz fällt als weißer Niederschlag aus, der sich erst in ca. 480 T. Wasser bei Zimmertemperatur löst.

Sie wird als Urtitersubstanz für die Jodometrie empfohlen (R. T. PLIMPTON und J. C. CHORLEY (*Soc.* **67**, 315 [1895])).

Von sonstigen, in geringen Mengen gebrauchten Bariumsalzen sei noch das Bariumsalicylat erwähnt, das mit Xanthinderivaten leicht lösliche Doppelsalze bildet, und das Theobrominbarium, das sich mit Natriumsalicylat zu einem Doppelsalze vereinigt (*Agfa D. R. P.* 168293 resp. 164424). Diese Körper finden in der Therapie als Diuretica und blutdrucksteigernde Mittel Verwendung. Ferner sei an das Bariumplatincyranür erinnert, das zu Fluoreszenzschirmen für Röntgenstrahlen gebraucht wird (conf. J. M. EDER und E. VALENTA, *Ch. Ind.* **19**, 239 [1896]).

Die wichtige Lithopone wird bei den Zinkverbindungen behandelt.

Statistisches. Die folgenden Zahlen geben die Aus- und Einfuhr der wichtigsten Bariumverbindungen im deutschen Zollgebiet an. Die Mengen sind in 100 kg, die Werte in 1000 M. angegeben. 0 bedeutet einen Wert von weniger als 500 M. In der amtlichen Statistik finden sich auch Angaben über Witherit und Schwerspat, die aber gleichzeitig Strontianit resp. Cölestin umfassen, also für unsere Zwecke nicht brauchbar sind. Dem Bariumcarbonat werden noch andere nicht besonders genannte Bariumverbindungen zugerechnet.

	Ausfuhr	Wert	Einfuhr	Wert		Ausfuhr	Wert	Einfuhr	Wert
Künstliches Bariumcarbonat					Bariumsuperoxyd				
1907	37503	938	971	19	1907	5120	358	1054	74
1908	40775	1223	2309	46	1908	5676	397	813	57
1909	38997	585	256	13	1909	7765	544	1699	119
1910	53634	595	346	17	1910	8499	552	1407	91
1911	82340	803	463	23	1911	14557	783	887	32
Bariumchlorid					Barytweiß				
1907	41892	419	27809	264	1907	84544	759	24	0
1908	33891	339	22559	214	1908	51902	441	29	0
1909	53397	532	19072	181	1909	48879	415	133	1
1910	64534	645	19547	186	1910	55277	470	177	2
1911	61793	650	20020	191	1911	68335	830	58	1
1912	72975	—	36744	—	1912	82423	936	68	1
Bariumnitrat									
1907	7445	231	222	7					
1908	5165	165	151	5					
1909	6132	196	4	0					
1910	9874	306	—	0					
1911	9276	285	22	1					
1912	7980	—	30	—					

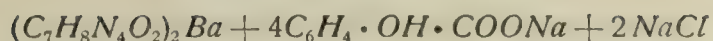
Literatur: G. ZERR und R. RÜBENKAMP, Handbuch der Farbenfabrikation, Berlin 1909, Union deutsche Verlagsgesellschaft. — B. NEUMANN, Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie, Leipzig 1912, S. Hirzel. G. Cohn und L. Wickop.

Bariundum s. Bd. II, 176.

Bärlappsamen s. Lycopodium.

Barol ist ein mit Kupfersulfat vermischtes Teeröl, das zur Holzimprägnierung dient, s. d.

Barutin (*Agfa*), nach BRAT Theobrominbarium-Natriumsalicylat, wurde nach *D. R. P.* 164424 dargestellt durch Einwirkung von Natriumsalicylat auf Theobrominbarium bzw. auf Theobrominnatrium bei Gegenwart von Bariumchlorid, in beiden Fällen im Verhältnis von 2 Mol. Natriumsalz und 1 Mol. Theobromin (vgl. auch *D. R. P.* 168293). Das fabrikmäßig hergestellte Präparat enthielt das bei der Umsetzung gebildete Kochsalz und entsprach der Formel

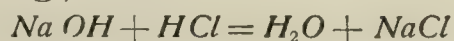


(BRAT fand 9,5 % Ba, 25,5 % Theobromin, ca. 50 % $C_6H_4 \cdot OH \cdot COONa$ + ca. 10 % NaCl). Barutin, über welches pharmakologische Arbeiten von BRAT und BIBERGEIL vorliegen, vereinigt nach diesen Autoren die diuretische Wirkung der Komponenten unter gleichzeitiger Herabsetzung der Giftwirkung des Bariums Dos. 0,2–0,5 g mehrmals täglich. Die klinische Prüfung ergab weniger sichere Resultate, weshalb das Mittel nicht in den Handel gelangte. *Zernik.*

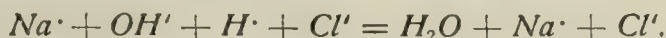
Baryt und Barytsalze s. Bariumverbindungen Bd. II, 169.

Barytweiß ist Bariumsulfat s. d. Bd. II, 179.

Basen sind Verbindungen, welche in Lösung das Hydroxylion OH' abspalten. Sie bilden mit Säuren Salze, indem sich das Hydroxylion mit dem Wasserstoffion der Säuren zu Wasser vereinigt, z. B.



oder genauer



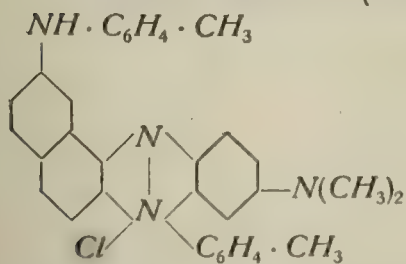
Die Lösung einer Base ist umso stärker „alkalisch“, je größer die Konzentration der Hydroxylionen ist. Ein absolutes Maß für die Stärke einer Base stellt die Affinitätskonstante (s. I, 168) dar. *K. Arndt.*

Basicin wird nach D. R. P. 104496 erhalten, indem man 2 T. Chininhydrochlorid und 1 T. Coffein in Wasser löst und die konz. Lösung der freiwilligen Krystallisation überläßt. Eine „Verbindung“ von Chinin und Coffein liegt natürlich nicht vor. Das in Wasser leicht lösliche Basicinum siccum soll andauernder und etwa dreimal so stark wie Chinin wirken, dabei frei sein von dessen Nebenwirkungen. Zur äußerlichen Anwendung ist das Basicinöl bestimmt (Basicin 5, Chloroform 37,5, Spiritus 12,5, Olivenöl 45). *Zernik.*

Basilenfarbstoffe (*t. Meer*) sind basische Farbstoffe. Die meisten sind Abkömmlinge des Triphenylmethans, z. B. Basilenblau B, andere Azofarbstoffe, z. B. Basilenbraun B. Hierher gehören noch Basilengelb, -grün, -rot, -schwarz und -violett. Sie liefern billige Färbungen auf tannierter Baumwolle, Papier, Jute, Cocos und Leder. *Ristenpart.*

Basische Farbstoffe sind Salze künstlicher, organischer Farbstoffbasen, meistens salzsaure, aber auch essigsäure (z. B. Rosanilin) oder oxalsäure (z. B. Malachitgrün) oder schwefelsäure (z. B. Brillantgrün) oder auch Chlorzinkdoppelsalze (z. B. Methylenblau, Naphtholblau). Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Alkalien, ev. auch kohlen-säure, scheiden aus ihrer Lösung die freien Farbbasen ab. Diese sind etwas in Alkohol, leicht in Fettsäuren löslich und dienen in solcher Lösung zum Färben von Fetten, Ölen, Firnissen, Lacken u. s. w. Die in Acetin gelösten Basen verwendet man im Baumwollruck. Die basischen Farbstoffe liefern kräftige und reine Töne, sind im allgemeinen ziemlich waschecht, aber abgesehen von Safranin, Methylenblau und Echtblau nicht lichtecht und auch mäßig alkali-, säure-, chlor- und reibe-echt. *Ristenpart.*

Basler Blau R (*Durand*), 1886, basischer Azinfarbstoff, dargestellt nach D. R. P. 40886 (*Friedländer 1*, 278) durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf 2,7-Ditolylnaphthylendiamin. Früher als braunes Krystallpulver im Handel, in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich und zum Schönen von Indigoblau verwandt. Heute durch Indoinblau verdrängt. Die Marke BB (*Durand*) aus salzsaurem Nitrosodiäthylanilin und 2,7-Ditolylnaphthylendiamin färbt ein reineres Blau. *Ristenpart.*



Basol ist ein Kresolseifenpräparat mit 50 % Kresol.

Zernik.

Bassoragummi, Bassorin s. Gummiarten.

Bastseife ist das beim Abkochen von Rohseide erhaltene Gemisch von Sericin und Seife. Sie dient zum Färben von Seide, s. Färberei.

Ullmann.

Bathmetall, s. Messing.

Oberhoffer.

Batikdruck s. Druckerei.

Batteriekohlen s. Elektroden.

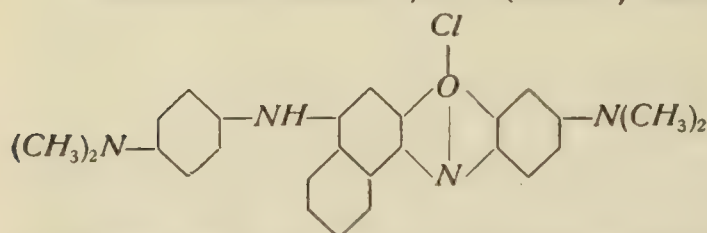
Bäuchen s. Gespinnstfasern, chemische Veredelung.

Baumöl ist eine Bezeichnung für Olivenöl, s. Fette und Öle.

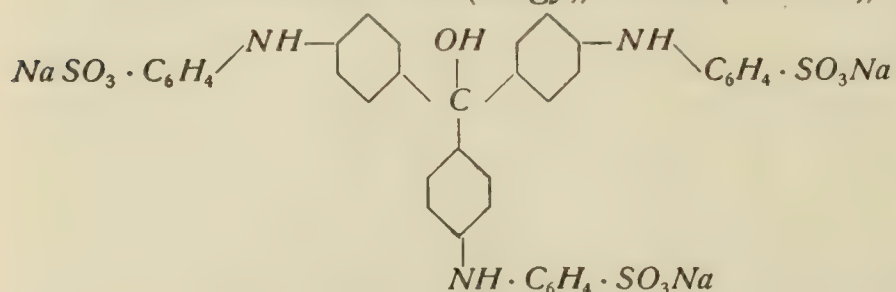
Baumwachs s. Wachs.

Baumwollblau (*Wülfing*), saurer Triphenylmethanfarbstoff, von NICHOLSON 1862 dargestellt (GIRARD und DE LAIRE 1866) durch Sulfurierung von Triphenyl-p-rosanilin zur Di- und Trisulfosäure; neuerdings nach SANDMEYER (1892) erhältlich durch Kondensation von Formaldehyd mit 2 Molekeln Diphenylaminmonosulfosäure und Oxydation des entstandenen Diphenylmethanderivates in Gegenwart einer dritten Molekel Diphenylaminmonosulfosäure (*Friedländer* 3, 115). Dunkelblaues Pulver, in Wasser mit blauer Farbe löslich. Trotz der Einführung der drei Sulfogruppen ist der ursprüngliche basische Charakter des Triphenyl-p-rosanilins soweit erhalten geblieben, daß der Farbstoff auf tannierte Baumwolle gefärbt werden kann. Außerdem dient er für klare Töne auf Seide.

Baumwollblau B, BB (*BASF*) basischer Oxazinfarbstoff, 1889 von M. HOFFMANN und A. WEINBERG dargestellt nach den *D. R. P.* 56722 oder 61662 durch Kondensation von Neublau R mit Dimethyl-p-phenylendiamin (*Friedländer* 3, 374 bzw. 375). Dunkelviolettes Pulver, in Wasser und Alkohol leicht löslich, liefert auf tannierter Baumwolle ein Blau von mäßiger Echtheit.



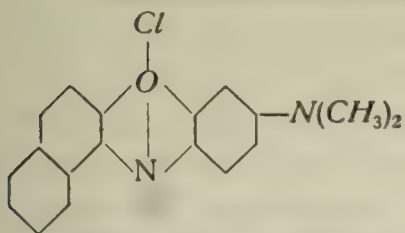
Baumwollblau 3 B (*Geigy*), extra (*M. L. B.*), 1862, saure Triphenylmethanfarbstoffe, Gemenge der Natrium-, Ammonium- oder Calciumsalze der Sulfosäuren des Di- und Triphenyl-p-rosanilins. Sie wurden zuerst von NICHOLSON nach dem *E. P.* 1857 durch Sulfurierung von



Spritblau, phenyliertem Rosanilin, erhalten (*Friedländer* 1, 106). Das blaue, glänzende Pulver ist in Wasser löslich, in Alkohol fast unlöslich, färbt Wolle und Seide in saurem Bade nur schwer egal und dient daher mehr für tannierte Baumwolle. In beiden Verwendungsarten wenig echt.

Baumwollblau 3 G (*Ciba*) entspricht Azidinblau BA (*Jäger*, Bd. II, 62).

Baumwollblau NVB, VB (*Leonhardt*), saurer Azinfarbstoff der Indulinreihe; 1867 von COUPIER dargestellt durch Sulfierung des Indulins, spritlöslich. Die Darstellung des letzteren ist unter Acetinblau R beschrieben. Der Farbstoff kommt als bronzeglänzendes Pulver in den Handel, löst sich in Wasser und Alkohol und färbt Wolle und Seide in saurem Bade, sowie tannierte Baumwolle in mäßiger Echtheit.



Baumwollblau R, RR (*BASF, Bayer*), basischer Oxazinfarbstoff, 1879 von MELDOLA hergestellt; bekannter unter dem Namen Neublau R (*Bayer, Cassella, Ciba, Geigy, Wülfig*). Zur Darstellung erhitzt man 1 T. β -Naphthol mit 1 T. salzsaurem Nitrosodimethylanilin und $4\frac{1}{2}$ T. Alkohol am Rückflußkühler. Nach stürmischem Reaktionsverlauf

krystallisiert aus der violetten Lösung beim Erkalten der Farbstoff in messingglänzenden, blauschwarzen Nadeln aus (*Möhlau-Bucherer* 254). Auch als Chlorzinkdoppelsalz im Handel. Färbt tannierte Baumwolle in Indigotönen, aber ganz alkalinecht und auch nicht lichtecht. Sehr deckkräftig: *Ristenpart*.

Baumwollbraun (*Wülfig*), 1898 von ELSÄSSER dargestellter Schwefelfarbstoff. Erhältlich nach *D. R. P.* 102821 (*Friedländer* 5, 433) durch Verschmelzen von Nitrodiphenylaminsulfosäure mit Schwefel und Schwefelnatrium.

Baumwollbraun A, N, (*Cassella*) 1887, substantiver Tetrakisazofarbstoff, dargestellt nach den *D. R. P.* 44954 und 49138 durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen aus Diaminen auf Chrysoïdine. Beide lösen sich in Wasser mit kastanienbrauner Farbe und färben auf Baumwolle im Salzbad ein billiges Braun, dessen geringe Echtheit durch Diazotieren und Entwickeln, sowie durch Kuppeln mit Nitrazol außerordentlich gehoben wird.

Baumwollbraun R (*Geigy*) wurde 1890 von C. RIS entdeckt. Es entspricht Azidinorange D2R, Bd. II, 65. *Ristenpart*.

Baumwolle ist die weiße flaumige Substanz, welche die Samen verschiedener Arten der Baumwollpflanze umgibt; sie gehört zu den ältesten Gespinnstfasern und war schon neben Flachs und Seide in China und Ostindien mindestens zwei Jahrtausende vor unserer Zeitrechnung bekannt und im Gebrauch. Im 5. Jahrhundert vor Christus war sie in Ägypten bereits in Verwendung, wie HERODOT berichtet und auch spätere Verfasser bestätigen. Um die gleiche Zeit dürfte sie über Babylon und Kleinasien nach Griechenland und wohl auch nach Rom gedrungen sein, wo man bis dahin nur Leinen und Wolle kannte; denn die Einführung der Seide dürfte kaum vor dem zweiten Jahrhundert vor Christus erfolgt sein. Allerdings scheint sie erst um den Anfang unserer Zeitrechnung allgemeiner bekannt geworden zu sein und hat in Europa wohl nur eine untergeordnete Rolle gespielt; sie verschwand größtenteils während der Wirren der Völkerwanderung. Die in Persien und Arabien bestehende Baumwollkultur wurde später durch die Mauren nach Spanien gebracht; doch wurde der größte Teil der Baumwolle, die im Mittelalter in Europa wohl bekannt war, aus Ostindien über Venedig importiert. Trotzdem sich in Deutschland und den Niederlanden der Baumwollhandel bedeutend entwickelte, spielte diese Faser bis zum 18. Jahrhundert gegenüber der Leinen-, Hanf- und Wollfaser nur eine untergeordnete Rolle. Mit dem Rückgang der Bedeutung von Venedig als Einfuhrhafen trat insoweit eine Änderung ein, als die Versorgung Europas vom 16. Jahrhundert an durch die Holländer erfolgte, so daß in der Zeit von 1650–1740 Amsterdam der Hauptmarkt für Baumwolle war. Die indische Baumwolle sowie die in Indien hergestellten Gewebe bildeten einen wichtigen Einfuhrartikel, dessen Bedeutung um die Mitte des 18. Jahrhunderts durch die Einführung der Druckerei sich ganz erheblich steigerte (s. Druckerei). Die starke Entwicklung dieser Industrie brachte es notwendigerweise mit sich, daß man darauf bedacht war, nicht nur die fertigen Tücher zu bedrucken, sondern selbst das Rohmaterial zu verspinnen und zu verweben, was durch die Ende des 18. bzw. Anfang des 19. Jahrhunderts erfolgten grundlegenden Erfindungen der Spinnmaschine, der mechanischen Webstühle und

der Dampfmaschine ermöglicht wurde. Die gleichzeitig gemachten wichtigen Entdeckungen auf chemischem Gebiete: die Sodafabrikation durch LEBLANC und die Chlorbleichung durch BERTHOLLET, sowie die Herstellung des Chlorkalkes durch TENNANT bilden weitere Marksteine in der Geschichte der Baumwollindustrie, die sich von nun an zu einer Weltindustrie entwickelt. Durch ein glückliches Zusammenreffen verschiedener Umstände tritt nun auch Amerika als Lieferant der Baumwollfaser auf, und seit 1790, wo der Beginn des amerikanischen Baumwollhandels einsetzt, hat sich dieser in riesenhafter Weise entwickelt.

Die Baumwollpflanze ist in Amerika einheimisch; die Verwendung der Faser wurde von den spanischen Eroberern bereits vorgefunden. Der genaue Zeitpunkt, wann die Kultur der Pflanze in den Vereinigten Staaten aufgenommen wurde, ist nicht genau zu ermitteln; 1706 wurde die Baumwolle als Zierpflanze gebaut; vierzig Jahre später wurde sie auf Veranlassung von TENCH COXE in Maryland eingeführt, doch war der Export bis 1784 nicht größer als etwa 20000 Pfd., 1791 schon 200000 engl. Pfd. In kurzer Zeit aber nimmt von nun an die Baumwollkultur einen solchen Umfang an, daß ihre Entwicklung als lawinenhaft bezeichnet werden darf.

Es würde zu weit führen, hier ausführlich die Geschichte dieser Entwicklung zu schreiben, welche den Vereinigten Staaten eine Sonderstellung einräumte und die ganze europäische Baumwollindustrie vollkommen von diesem Lande abhängig machte. Wie weit diese Abhängigkeit ging, zeigte sich während des Sezessionskrieges, wo die Ausfuhr vollkommen stockte. Man sah sich damals nach neuen Quellen um; größere Bedeutung erlangten die ägyptische Baumwolle, welche auf Veranlassung des Franzosen JUMEL seit 1821 in Ägypten kultiviert wurde, und hauptsächlich die indischen Baumwollen, welche jetzt der Bedeutung des Umsatzes nach die zweite Stelle einnehmen. Immerhin beträgt der Teilbetrag der Amerikaner noch ca. 65—70 % der Weltproduktion.

Diese Abhängigkeit der europäischen Textilindustrie von den Yankees zu brechen, ist mehr und mehr das Bestreben weitblickender Industrieller geworden; namentlich sind in dieser Hinsicht die Bemühungen von Deutschland, England und Frankreich zu erwähnen, die in ihren Kolonien Anbauversuche mit großer Energie betreiben. So wird Baumwolle bereits in Deutsch-Ostafrika und in Togo, in Lagos und in Nyassaland angebaut, um die wichtigeren Zentren zu erwähnen; ferner ist in Turkestan von den Russen die Baumwollkultur mit großer Energie und Erfolg durchgeführt worden. Wenn die Steppen von Turkestan, Transkaukasien, Buchara u. s. w. durch Bewässerungskanäle urbar gemacht sein werden, hofft man über Ländereien zu verfügen, welche den europäischen Bedarf decken könnten. Doch wird es wohl noch geraume Zeit dauern, bis das Übergewicht der Nordamerikaner gebrochen sein wird. Dies hätte nicht nur zur Folge, daß die ganz erheblichen Preisschwankungen, welche den Baumwollhandel so unsicher machen, etwas eingedämmt würden, es wäre auch den allgemein-wirtschaftlichen Gefahren vorgebeugt, welche die Monopolisierung des Baumwollhandels erzeugen könnte. Die Baumwolle gehört, wie Kohle und Eisen, zu den wichtigsten Rohmaterialien der Industrie, ihr plötzliches Fehlen wäre eine Katastrophe, deren Folgen fast unübersehbar sind.

Noch ein weiterer Punkt dürfte hier erwähnenswert sein. Die mächtige Textilindustrie Europas versorgt nicht nur Europa selber, sondern fast die ganze Welt mit Baumwollwaren, die sie herstellt, und sie importiert auch nach Amerika bedruckte und gefärbte Ware. Sollten die Amerikaner alle die in ihrem Lande gepflanzte Baumwolle dort selbst veredeln wollen, so wäre damit die europäische Textilindustrie schwer bedroht. Obgleich diese Gefahr zurzeit wohl nicht besteht,

trotz der täglich zunehmenden Bedeutung der Textilindustrie in Nordamerika, so kann ihr doch durch Anbau der Baumwolle außerhalb der Vereinigten Staaten in weitgehendem Maße vorgebeugt werden.

Die wichtigsten Exporthäfen für Baumwolle sind: New-Orleans, Savannah, Galvestone, Charlestone und Mobile für amerikanische Baumwolle; Bombay, Calcutta und Madras für Ostindien, Alexandrien für Ägypten. Als Importhafen sind zu nennen: Liverpool, Le Havre, Marseille, Antwerpen, Hamburg, Bremen, Genua und Triest. Zu bemerken wäre, daß der Handel nicht direkt zwischen Produzent



Abb. 74. Baumwollpflanze.

und Spinner erfolgt; es sind Importeure vorhanden, die in den Hauptindustriезentren Agenten unterhalten, so daß die Baumwolle meist erst in vierter Hand zum Verspinnen gelangt.

Baumwollpflanze: Die Baumwolle ist ein Samenhaar, welches die Haarbekleidung auf den Samen der Pflanzen der Gattung *Gossypium* aus der Familie der Malvaceen bildet. Sowohl Länge wie Breite bzw. Dicke, Farbe u. s. w. können weitgehende Unterschiede zeigen, welche für die verschiedenen Baumwollarten charakteristisch sind und in weitgehendem Maße ihren Handelswert bedingen.

Die Baumwollpflanze wächst busch- oder baumförmig (herbaceum oder arboreum); erstere wird hauptsächlich in Amerika angepflanzt. Doch darf nicht unerwähnt bleiben, daß dieser mitunter gemachte Unterschied kein genereller ist, da er hauptsächlich vom Boden und vom Klima abhängig ist. Überhaupt neigt die

Baumwollpflanze dazu, Abarten zu bilden, so daß die Klassifizierung derselben zum Teil unüberwindliche Schwierigkeiten bietet. Dies wird auch durch ihre Geschichte bedingt. Sie war bereits im Altertum in China, Korea, in Indien, dann in Südamerika, Mexiko und in den Kleinen Antillen bekannt; von Bahama wurde sie 1786 nach Georgien gebracht, wo sie die berühmte Sea-Island lieferte. Ihre Herkunft und die Geschichte ihrer Wanderungen sind größtenteils unbekannt; nur wissen wir, daß sie hierbei eine außerordentlich große Anpassungsfähigkeit zeigte und die Wechsel in der Umgebung, im Klima, Boden u. s. w. in weitgehendem Maße ertrug. Dies geht auch aus den Anbauversuchen hervor, welche in Afrika und Asien zurzeit durchgeführt werden.

Die Blätter der Baumwollpflanzen sind meist 3–5teilig gelappt; ihre gelben Blüten stehen einzeln in den Blattwinkeln, fallen rasch ab und ergeben bei der Reife eiförmige, fünfklapppige Kapseln, die je nach der Art zwischen Walnuß- bzw. Apfelgröße schwanken. In diesen sind die Samenkerne enthalten, die kuglig oder eckig, schwarz oder hellfarbig und mit Haaren bedeckt sind.

Es mögen zuerst kurz die wichtigeren Spezies charakterisiert werden, obgleich, wie oben schon angeführt wurde, die Ansichten der verschiedenen Forscher weit auseinander gehen. Während z. B. BOWMANN bloß 3 Hauptspezies unterscheidet: kraut-, strauch- und baumartige Baumwollpflanzen, kennen andere Autoren 20 oder gar bis 42 Spezies, von denen bloß einige wirkliche Bedeutung besitzen.

Die amerikanischen Baumwollsorten lassen sich auf die zwei Hauptarten: *G. barbadense* L. und *G. hirsutum* L. zurückführen, während die indischen Baumwollarten fast sämtlich von *G. herbaceum* abzuleiten sind.

1. *Gossypium barbadense* L. bildet ein strauchartiges Gewächs von 1,5–4 m Höhe mit rot punktierten gelben Blüten (bei der Jumelbaumwolle weiß), welche später Samenkapseln liefern mit 6–10 Samenkörnern pro Abteilung. Die Faser ist sehr gleichmäßig und leicht entfernbar, weiß, weich und glänzend, mitunter gelblich (ägyptische Baumwolle, Mako). Die Samenkerne sind schwarz oder dunkelbraun und mit fest anhaftendem Staub bedeckt. Diese Spezies liefert die wegen ihrer Länge hochgeschätzte Sea Island-Baumwolle und wird bei Neupflanzungen so weit wie angängig gebraucht. Von ihr stammt die ägyptische Makobaumwolle, die durch den Ingenieur JUMEL in den Zwanzigerjahren des XIX. Jahrhunderts nach Ägypten eingeführt wurde und hauptsächlich für Mercerisierware gebraucht wird. Auch die neuerdings vielfach genannte sog. Caravonica-Baumwolle dürfte eine Abart, bzw. eine Kreuzungsart von *G. barbadense* sein¹. Die Caravonica liefernde Baumwollpflanze ist ca. 5 m hoch und in vollem Ertrag vom 2. bis 5. Jahr. Das erzielte Produkt ist vorzüglich, es scheint aber, als ob die Anbauversuche im großen Schwierigkeiten bereitet hätten.

G. peruvianum kommt mit ihren Abarten der *G. barbadense* ziemlich nahe, die Fasern sind kürzer (30–36 mm) und in der Farbe sehr veränderlich: von weiß bis bräunlich, die Samenkerne schwarz, ohne Staub.

Als Abarten von *G. barbadense* und *peruvianum* kann man die von verschiedenen Autoren als *G. glabrium* Lam., *G. vitifolium* Lin. (afrikanische Varietät), *G. punctatum* Schum. und Thonn, *G. maritimum* und *glabratum* Tod., sowie *G. religiosum* L. betrachten. Die letztere Baumwollart wird vielfach in Ostindien und China angebaut, wo sie heimisch sein soll; sie liefert eine rotbraune Faser, die als Nankingbaumwolle bekannt ist.

¹ Vgl. HANAUSEK, Mitt. des k. k. Techn. Gewerbemuseums 1910 (September).

Es sei bemerkt, daß *G. religiosum* nach L. eine eigene Spezies bilden soll, andere Botaniker betrachten sie als eine Kreuzung von *G. barbadense* und *G. hirsutum*. Nach PARLATORE ist sie bloß eine Spielart von *G. peruvianum*.

2. *G. hirsutum* ist die zweite wichtige faserliefernde Spezies der Baumwollpflanze in Amerika. Die in den Blattwinkeln einzeln stehende Blüte ist weiß, selten rot punktiert, die Fruchtkapsel verhältnismäßig groß mit grünen oder grauweißen Samenkörnern. Die Behaarung besteht einerseits aus längeren weißen bzw. gelblichen Fasern, die stark anhaften und verhältnismäßig kurz sind (12,5–37,5 mm), und andererseits aus kurzen Samenhaaren, die sichtbar werden, sobald die Baumwollhaare entfernt sind.

G. hirsutum liefert bei weitem den größeren Teil der in den Vereinigten Staaten geernteten Faser, insbesondere in Upland, Louisiana, Texas u. s. w. Eine Kreuzung von Sea Island mit Upland ergibt die als Longstaple Upland bekannte Baumwollfaser, die eine große Bedeutung erlangt hat.

3. Die meisten ostindischen Baumwollpflanzen leiten sich ab von *G. herbaceum*. Die Pflanze ist kraut-, bzw. strauchartig, je nach dem Klima und der Lage 1–2 m hoch, mit gelben, an der Basis rot punktierten Blüten. Die meist dreiteilige Fruchtkapsel enthält 5–7 Samenkern pro Abteilung. Die Faser ist meist weiß und glänzend, mitunter auch trüb und gelblich, fest anhaftend und kurz (13–23 mm). Nach Entfernung der Baumwollfaser bleibt ein weißer bzw. hellgelblicher Flaum zurück; die Samenkern sind gelb, niemals schwarz.

G. arboreum L. liefert eine der *G. herbaceum* ähnliche, wenn auch etwas längere Faser. Die Pflanze erreicht eine Höhe von 4–6 m und besitzt rote bzw. gelbe Blüten.

Varianten sind: *G. rubrum*, *roseum*, *purpurescens* u. s. w.

Die folgende kleine Zusammenstellung dürfte einen Überblick über das Vorkommen der wichtigsten Baumwollpflanzen bieten:

Spezies	Ursprung	Anbau in
<i>Gossypium barbadense</i> L.	Antillen	Antillen, Georgien, Südkarolina, Florida, Brasilien, Pernambuco, Ägypten, Fidschiinseln.
<i>G. peruvianum</i> Cad.	Peru	Brasilien, Peru.
<i>G. hirsutum</i> L.	Zentralamerika, Antillen	Nordstaaten der Union, Indien, Siam, China, Persien, Turkestan, Australien, Ostafrika, Südeuropa (Malta).
<i>G. herbaceum</i> L.	Asien (vielleicht Indien)	China, Indien, Japan, Anam, Siam, Ceylon, Java, Levante, Senegal, Togo, Ägypten, Kleinasien, Malta.
<i>G. arboreum</i> L.	Indien oder Afrika	Ostindien, China, Südamerika.

Wie übrigens schon erwähnt wurde, ist die Einteilung im Handel vom botanischen Ursprung größtenteils unabhängig; die Baumwolle wird einerseits nach dem Ursprungsland (Amerika, Indien, Ägypten), andererseits nach der Faserlänge gehandelt. Weiter spielen Farbe, Geruch, Weichheit, Feinheit, Glanz, Festigkeit, Elastizität, Reinheit und andere Faktoren mit, die zum Teil nach physikalischen Methoden ermittelt werden können (s. später), größtenteils aber Erfahrungssache sind, wie die Kostproben im Weinhandel.

In jeder Hauptgattung (amerikanische, indische u. s. w.) unterscheidet man verschiedene Qualitäten, wie *fine, good, fair, middling, ordinary, inferior*; außerdem gibt es noch Zwischenstufen. In Hamburg sind die Bezeichnungen *A, B, C, D, E, F* mit den Zwischenstufen *AB, BC, CD, DE, EF*. Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß diese Klassifizierungen, die rein empirisch erfolgen, nichts Absolutes haben und sogar von einem Handelsort zum andern sich verändern können. Sache der Konsumenten ist es, die Qualität auszuwählen, die am besten ihrem Zwecke entspricht.

Anbau der Baumwollpflanze: In den meisten Ländern wird die Baumwollpflanze als einjährige Pflanze angebaut; sie gedeiht nicht über 40° nördlicher resp. südlicher Breite, doch ist der Anbau erst vom 37. Breitengrade an lohnend. Bedingungen sind weiter mittlere Feuchtigkeit und regelmäßige, ziemlich hohe Temperatur während des Wachstums, trockenes Wetter während der Reife der Fruchtkapsel. Regen ist besonders im Frühjahr beim Keimen nötig, kann aber durch Bewässerung ersetzt werden, wie dies in regenarmen Gegenden, Texas, Indien und besonders in Ägypten und Persien, der Fall ist. Vielfach ist die künstliche Düngung eingeführt, vor allem nötig sind Phosphorsäure und Kali; erst in zweiter Linie Stickstoff.

Die Beackerung erfolgt im Herbst, mitunter auch erst im Frühjahr, Ende Februar z. B., und dann kommt die Aussaat. Bezüglich des Samens wäre zu bemerken, daß nur die besten, dem Lande gut angepaßten Qualitäten zu gebrauchen sind. Entweder züchtet ihn der Pflanze selbst, oder er bezieht ihn von Zentralen; wenig empfehlenswert ist es, die Samen zu gebrauchen, die bei der Entkernung zurückbleiben und besser in die Ölmühlen wandern. Die Aussaat kann entweder von Hand oder in großen Anlagen mit entsprechenden Maschinen erfolgen; man rechnet ca. 18–20 *kg* Samen pro *ha*.

Nach 3 bis 5 Tagen erfolgt die Keimung; sie kann beschleunigt werden, wenn die Samen vorher in Wasser eingeweicht wurden. Drei bis vier Wochen später erscheint das dritte Blatt, die Pflanze hat dann eine Höhe von 10–12 *cm*; es muß jetzt gelichtet werden (*chapping*), so daß die stehenbleibenden Pflanzen etwa 45 *cm* Abstand erhalten, damit die Pflanze den zur Entwicklung nötigen Raum erhalte. Jedes Unkraut ist zu entfernen, weshalb der Boden mehrmals gejätet werden muß. Die Pflanzen werden mitunter wiederholt entspitzt, damit sie recht buschig werden, weil angeblich die besten Früchte an jungen Trieben wachsen; doch scheinen die Ansichten über dieses Verfahren geteilt zu sein. Die Blütezeit hängt von der Gegend ab; während sie für Südtexas bereits in die Mitte des Mai fällt, liegt sie erst im Juli für Nord-Carolina. Die einzeln stehenden Blüten sind am ersten Tage weiß- bis cremefarben, sie werden dann dunkler und rötlich und fallen bereits am dritten oder vierten Tag ab unter Hinterlassung eines kleinen Fruchtknotens im Kelche. Dies ist im dritten Monat der Fall; die Pflanze hat nun eine Höhe von etwa 1,20 *m*. Das Reifen der Fruchtkapsel erfolgt nun in ein bis zwei Monaten. Die reife Fruchtkapsel, die meist aus fünf Abteilungen besteht, springt auf, wobei die Baumwolle, welche als Samenhaar die Samen umkleidet, herausquillt. Nun ist der Augenblick der Ernte gekommen, doch wird mit ihr erst begonnen, wenn ein Arbeiter mindestens 20 *kg* Baumwolle pro Tag pflücken kann. Da nicht alle Pflanzen gleichzeitig ausreifen, verlangt die Ernte entsprechend längere Zeit. Der Zeitpunkt hängt wesentlich von der Gegend ab, so daß, während in Texas die Ernte bereits Mitte Juli beginnt, sie in Nord-Carolina erst im Oktober anfängt und sich längere Zeit hinziehen kann. In Ägypten erntet man von September

bis Ende November, in Ostafrika Mitte September bis Mitte Dezember, in China im Oktober, in den tropischen Gegenden (Guyana) von Oktober bis April, da die Regenzeit Ende Dezember eine zweite Blütezeit bedingt.

Das Pflücken der Baumwolle ist der wichtigste und schwierigste Punkt, da der richtige Reifezustand abgepaßt werden muß; überreife Wollen sind weniger gut. Nasses Wetter bewirkt leicht Bräunung, zu trockenes Wetter schadet der Elastizität. Das Pflücken erfolgt meist von Hand, der Arbeiter zieht die Baumwolle mit den anhängenden Kernen aus den Kapseln, so daß die Kapsel zurückbleibt; in Indien wird die Kapsel wohl auch direkt abgeschnitten, sie muß dann getrocknet und entfernt werden. Man rechnet, daß ein erfahrener Arbeiter etwa 50–75 *kg* Baumwolle pro Tag pflücken kann. Es sind auch Maschinen hierfür gebaut worden, angeblich soll sich die Maschine von ANGUS CAMPBELL in Texas vorzüglich bewährt haben.

Werden überwinternde Arten angepflanzt, so wird die Staude im zweiten Jahr kurz über dem Boden abgeschnitten; die Ausbeute nimmt aber nach wenigen Jahren ab, und es ist dann eine Neupflanzung vonnöten.

Bezüglich der Ausbeute wäre folgendes zu bemerken. Es ist selbstredend nicht möglich, allgemein gültige Angaben zu machen, da die Ernten je nach Gegend, Klima u. s. w. erheblich schwanken können. Eine entwickelte Baumwollpflanze kann in einem ertragreichen Jahr bis zu 1,2 *kg* Baumwolle ergeben, doch fällt der Betrag erheblich in schlechten Jahren. In den Vereinigten Staaten soll im günstigen Falle 1 *ha* etwa 1 *t* Samen ergeben mit 30% Faser, das sind 300 *kg* Rohbaumwolle. In gereinigtem Zustande soll man bei Upland kaum mehr als 68–113 *kg* pro Acre (0,4 *ha*), bei Sea Island etwa 34–68 *kg* Baumwolle erzeugen können; dieser Betrag fällt auf 22–27 *kg* in Indien. Man schätzt, daß in den Vereinigten Staaten in 60% der Baumwollkulturen die Produktionskosten 5–7 Cents pro Pfund betragen, in 10% sind sie geringer als 5 Cents, und in den übrigen 30% steigen sie von 7 bis 12 Cents. Bei einem durchschnittlichen Ankaufspreis von 10 Cents pro Pfund kann man den ungefähren Nutzen ersehen. Nach verschiedenen Kalkulationen sollte die Baumwollpflanzung in Ländern mit billiger Arbeitskraft ca. 100–150 M. Nutzen pro *ha* ergeben; es ist hierbei aber zu berücksichtigen, daß zahlreiche Einflüsse diese Zahlen verändern können. Hierzu gehören: die Schwankungen in der Ertragsfähigkeit des Bodens; die zu trockene oder zu nasse Jahreszeit; die Krankheiten oder Insekten, welche die Kulturen heimsuchen, die Schwankungen der Marktpreise und eine Reihe anderer Faktoren.

Was die Schädlinge der Baumwollpflanze anbelangt, so sind sie außerordentlich zahlreich; vor allen sei der mexikanische Baumwollkapsel-Rüsselkäfer genannt, der enormen Schaden anrichtet. Eine Schilderung dieser Feinde der Baumwollkulturen sowie der zahlreichen Krankheiten der Pflanze muß hier, weil fernerliegend, unterbleiben.

Gewinnung der Baumwollfaser. Wie schon mehrfach erwähnt, ist die Baumwollfaser die Haarbekleidung der Samen der Baumwollpflanze. Es dürfte in verschiedener Hinsicht von Interesse sein, die Entwicklung dieser Haare eingehender zu verfolgen, da dieser Vorgang für die Form des Produktes von Bedeutung ist.

Die Baumwollhaare, entstanden durch Wucherung der Oberhautzellen des Samens, sind ursprünglich zylindrisch und dickwandig, im Laufe ihrer Entwicklung strecken sie sich in die Länge unter Abnahme der Wandstärke, wodurch die reife Faser bedeutend dünnwandiger wird, aber immerhin noch zylindrischen Querschnitt behält. Der Hohlraum der Faser ist mit Protoplasma angefüllt und enthält

ursprünglich außerdem Zucker und adstringierende Substanzen; nach und nach wird der Inhalt immer wässriger. Beim Reifen trocknet der Zellinhalt mehr und mehr aus, und wenn die Faser aus der aufbrechenden Kapsel herausquillt, ist der Innenkanal so weit eingetrocknet, daß die Faser ihre zylindrische, Form nicht mehr beibehält, sondern ihre Seitenwände gewissermaßen zusammenfallen, wodurch die Baumwollfaser die für sie ganz charakteristische Form eines plattgedrückten, gewundenen Bandes erhält. Mit zunehmender Reife des Samens nimmt auch die Faserbildung ab, und später gebildete Haare kommen nicht mehr zur vollen Entwicklung. Obgleich diese meist an den Samenkernen sehr fest haften, können sie doch mitunter in die Baumwolle hineingeraten. Auch zu früh gepflückte, unreife Baumwollhaare können die reife Baumwolle verunreinigen. Diese unreifen Baumwollhaare verhalten sich färberisch anders als die reife Baumwolle; sie werden z. B. in der Indigoküpe nicht angefärbt und sind bei den Färbern als tote Baumwolle in schlechtem Rufe. Bei guten Baumwollsorten, von *Gossypium barbadense* z. B., trifft man sie nicht an; sie sind dagegen häufiger bei den indischen Baumwollarten und treten auch bei den wilden Baumwollarten in erheblichem Maße auf.

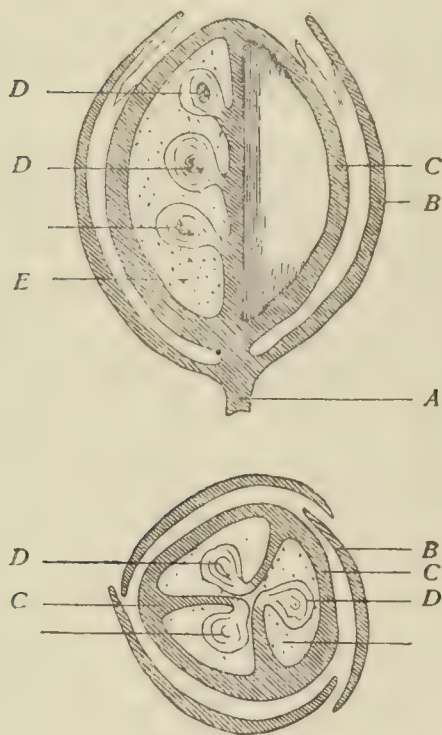


Abb. 75. Längs- und Querschnitt einer ägyptischen Baumwollkapsel.
A Stiel; B Kelch; C Kapsel;
D Samen; E Baumwolle.

Die Baumwollfrucht selbst besteht aus einer mehrteiligen Kapsel (3–5 Klappen), in denen sich je nach den Arten 5–10 Samenkern befinden, die mit dem Samenhaar bedeckt sind und bis zur Reife mit der Kapselwand verbunden bleiben. Die Form der Samenkern und ihre Farbe sowie ihre Anzahl sind von der Art abhängig; eingehendere Angaben wurden bereits oben gemacht. Die Samenkapsel ist mit den Baumwollhaaren vollkommen angefüllt; sobald die Reife eintritt, springt sie auf und die Baumwollhaare quellen heraus. Jetzt ist der Moment der Ernte gekommen, die nicht zu früh, aber auch nicht zu spät erfolgen darf, da sonst durch Überreife das Produkt ungünstig beeinflusst wird.

Die Trennung der Haare von den Samen erfolgt nur in beschränktem Maßstabe von Hand.

Das Entkernen oder Egrenieren, wie es genannt wird, erfolgt in den großen Anbaugesenden nur mittels Maschinen. Ursprünglich war es die roller-gin, die sich von der indischen charka ableitet und die im Prinzip aus zwei in entgegengesetzter Richtung rotierenden Walzen bestand. Die Fasern werden von den Rollen mitgerissen und dadurch von den Samen getrennt, die zurückbleiben und entfernt werden. Die roller-gin dient nur noch in sehr beschränktem Umfange für langstaplige Baumwolle. Meist ist sie durch die bereits 1793 von ELIHU WITHNEY erfundene Messermaschine ersetzt worden, die weit größere Leistung erlaubt (Abb. 76).

Viel gebraucht wird die Single action Macarthy cotton gin, die hauptsächlich in Indien und Ägypten Verwendung findet, während die Amerikaner hauptsächlich die sog. Saw-gin (Sägemaschine) gebrauchen. Im Prinzip besteht die Saw-gin aus einem mit zahlreichen Sägemessern versehenen Zylinder, der die in einem Fülltrichter mit engem Gitterboden befindlichen Samenkörner bearbeitet. Die Fasern werden mitgerissen und von einem zweiten Bürstenzylinder abgenommen, während die Samenkern zurückbleiben. Eine besondere Ausführungsart, die huller-

gins, gestatten auch eine direkte Verarbeitung der Fruchtkapseln, was in gewissen Ländern durch die Art der Ernte bedingt ist. Die größten dieser Maschinen, die in England und in den Vereinigten Staaten gebraucht werden, gestatten, bis zu 10 Ballen in 10 Stunden zu entkernen, u. zw. bei einer Umdrehungszahl von 300 Touren in der Minute. Es ist nicht ratsam, schneller zu drehen, da die Baumwolle sonst Schaden leidet.

Die Baumwolle wird nun hydraulisch gepreßt, um ihr Volumen zu vermindern und sie leichter transportfähig zu machen. Die Baumwollballen haben meist für jede Gegend ein bestimmtes Gewicht und bestimmte Dimensionen; der amerikanische Ballen ist ein Parallelepipedon von 22 Kubikfuß (engl.) mit einem Gewicht von 500 Pfund (engl.), wovon 6% (30 Pfund) für die Tara abgehen, die aus Jutetuch mit Eisenreifen besteht. In gewissen Gegenden herrscht leider beim Verpacken die Gewohnheit, die Baumwolle mit Wasser zu besprengen, um das Gewicht zu erhöhen. Dieser Unsitte könnte natürlich nur durch Konditionieren abgeholfen werden, was für Baumwolle allerdings nicht allgemein üblich ist.

Es bleibt noch kurz die Verwendung der enthaarten Samenkerne zu erwähnen. Diese werden hauptsächlich zur Gewinnung von Öl benutzt. Entweder werden sie direkt mit der Hülse gepreßt oder zunächst enthülst, dann in einem Heizapparat gekocht, zu Kuchen geformt und hydraulisch gepreßt. Man erhält etwa 15–20% Öl vom Samengewicht, welches viele Verwendungsgebiete gefunden hat und ein wertvolles Neben-

produkt der Baumwollerzeugung darstellt (Näheres s. Fette und Öle). Der Preßkuchen hat erheblichen Nährwert und kann als Futtermittel benutzt werden. Die Samenkerne liefern bei entsprechender Verarbeitung auch eine in der Papierindustrie verwendbare Cellulose. Die Baumwollstaude selbst enthält eine Bastfaser, deren Verwertung für Papier versucht wurde; die Bleichung scheint aber große Schwierigkeiten zu bereiten.

Physikalische Eigenschaften der Baumwollfaser: Die Baumwollfaser ist ein einzelliges Samenhaar, welches im Innern keinerlei Scheidewand zeigt und in dessen Wand keinerlei Poren oder Kanäle vorhanden sind. Der Innenkanal ist mit Luft gefüllt und enthält daneben Eiweißreste, in denen sich auch der Farbstoff befindet. Nur selten ist die Zellwandung selbst gefärbt, wie bei der Nankingwolle, oder die die Baumwollfaser einhüllende Korkschicht, die Cuticula. Die Gegenwart dieser gefärbten Eiweißteilchen kann mitunter zum Nachweis bestimmter Baumwollsorten gebraucht werden; so läßt sich die ägyptische Mako-baumwolle dadurch mikroskopisch nachweisen (A. HERZOG, *Kunstst.* 3, 181 [1913]).

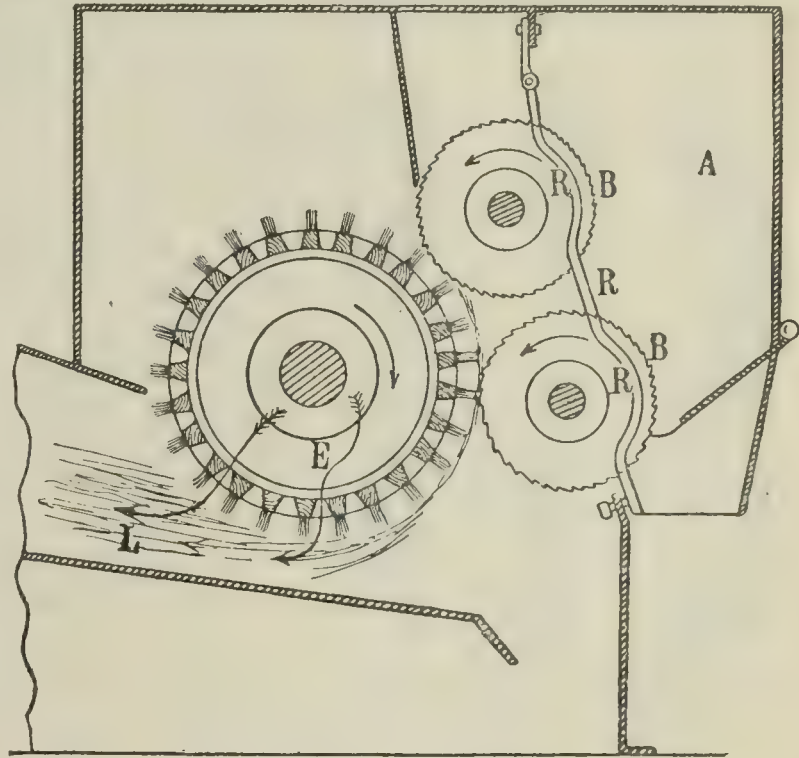


Abb. 76. Sägeentkernmaschine.

A Behälter für die behaarten Samen; R Rost, durch welchen die mit Sägeblättern versehenen Walzen B eingreifen; E Bürstenwalze zum Abstreichen der entkernten Baumwolle; L Fortleitung der Faser durch einen Luftstrom.

Die eben erwähnte Cuticula oder Verdickungsschicht bildet eine runzlige, körnige oder gestückelte Hülle, welche das Samenhaar umkleidet.

Äußerlich bildet die Baumwollfaser ein spiralig gewundenes, plattes Band mit wulstartigen Rändern von wechselndem Querschnitt; die größte Dicke wird in ca. $\frac{1}{3}$ der Höhe erreicht. Der Durchmesser ist bei derselben Art sehr konstant und meist umso geringer, je länger die Faser ist (s. Tabelle). Bemerkenswert ist übrigens die Zellwanddicke, die mindestens $\frac{1}{3}$ des Durchmessers ausmacht und bis zu $\frac{2}{3}$ betragen kann. Diese erhebliche Dicke erklärt auch die Festigkeit der Baumwollfaser, die sehr beträchtlich ist; eine einzelne Faser kann von 2,5—4,5 g tragen. An einem Ende sind die Haare dickwandig und laufen in eine stumpfe Spitze aus, während das andere Ende, das am Samenkern sich befand, mehr oder weniger unregelmäßig abgerissen erscheint. Von der größten Wichtigkeit ist die Länge der Faser, die für die technische Verwendung ausschlaggebend ist und



ihren Wert bedingt. Man bezeichnet die mittlere Länge der Fasern einer gewissen Baumwollsorte als Stapel und unterscheidet demnach langstaplige und kurzstaplige Baumwollen. Die mittlere Länge der ersteren beträgt 25—40 mm, die der zweiten 10—25 mm. Die Ermittlung der mittleren Faserlänge kann mitunter zur Charakterisierung einer bestimmten Baumwollsorte von erheblichem Wert sein. Folgende kleine Tabelle nach v. HOEHNEL gibt die wichtigsten Daten.



Abb. 77. Baumwollfaser, vergrößert. Abb. 78. Querschnitt durch die Baumwollfasern, vergrößert.

	Land	Länge in mm	Dicke in μ
Nordamerika:	Sea Island	28—36	14
"	Louisiana	20—26	17
"	Alabama und Mobile	18—25	17
"	Upland, New-Orleans, Tennessee	17—25	19
Südamerika:	Pernambuco	30—38	19
Asien:	Surate	20—26	20
"	Madras	20—26	23
"	Bengalen	18—22	20
"	Persien	18—25	23
"	Nanking	18—25	25—40
Afrika.	Mako (Jumel)	27—36	15
"	Mauritius	20—27	15

Es handelt sich um Durchschnittszahlen; so kann die Sea Island bis zu 48 mm Länge erreichen. Je länger die Faser ist, umso leichter ist sie verspinnbar, und umso größer ist ihr Wert; zu kurze Fasern sind für die Spinnerei wertlos. Weiter ist die Homogenität der Fasern wichtig; je regelmäßiger und gleichmäßiger die ganze Partie ist, umso wertvoller wird sie für den Bearbeiter sein. Bei Beurteilung des Wertes einer Baumwollsorte kann daher das Mikroskop mit Vorteil benutzt werden; auch durch Mikrophotographien der unbehandelten Faser sowie der unter Verwendung geeigneter Reagenzien veränderten Faser können ebenfalls wertvolle Aufschlüsse erhalten werden. Von weiteren physikalischen Bewertungen seien erwähnt: die Trag- oder Reißkraft, die Elastizität, die gemeinsam die Nervigkeit der Faser ausmachen, und die Hygroskopizität. Normal

enthält die Baumwolle etwa 8% Feuchtigkeit, die sie bei erhöhter Temperatur abgibt; sie nimmt beim Abkühlen wieder 9% an. Die sog. Reprise wurde in den Konditionieranstalten früher zu 7 $\frac{1}{2}$, neuerdings (Turiner Kongreß) zu 8 $\frac{1}{2}$ angenommen.

Das *spez. Gew.* beträgt ca. 1,47–1,5.

Weiter spielen eine Rolle bei Bewertung der Fasern: die Farbe, der Glanz, der Geruch, das Anfühlen, der Griff u. s. w., die im allgemeinen nur einer subjektiven Beurteilung zugänglich sind.

Chemische Eigenschaften der Baumwollfaser: Die Chemie der Baumwolle kann hier nur kurz besprochen werden, da sie sich wesentlich mit der Chemie der Cellulose (vgl. diese) deckt. Die Baumwollfaser besteht der Hauptsache nach aus Cellulose; nach der Versuchsstation des Staates Tennessee enthält die Rohfaser (amerikanische Baumwolle¹):

Cellulose	83,71 %	Protein-Eiweißstoffe	1,50 %
Wasser	6,74 "	Stickstofffreier Extrakt	5,29 "
Wachs und Fett	0,61 "	Asche	1,65 "

Es handelt sich hier wohl um eine besonders unreine Rohfaser; man rechnet, daß beim Bleichprozeß, welcher die Entfernung der Fremdkörper und Inkrusten beabsichtigt, der Verlust etwa 5% beträgt, so daß man die Zusammensetzung der Baumwolle rund zu 87% Cellulose, 8% Wasser und 5% Fremdkörper annehmen kann. Der Aschengehalt beträgt im Mittel 1,37% (0,93–1,8%); die Asche enthält K_2CO_3 , KCl , K_2SO_4 , Na_2CO_3 , $Mg_3(PO_4)_2$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , $MgCO_3$, $CaCO_3$, SiO_2 ; durch den Bleichprozeß kann die Menge auf 0,03–0,05% vermindert (Calciumcarbonat und Silicate) werden, doch dürfte der Betrag eher zwischen 0,1–0,4% liegen.

In gebleichtem Zustand besteht sie dagegen aus fast reiner Cellulose. Das in der Baumwolle vorkommende Fett dürfte eine dem Baumwollsamölnähe kommende Zusammensetzung besitzen; das Baumwollwachs ist ein Gemisch hochmolekularer Körper (Journ. Soc. Dyers f. Col. 27, 142 [1911]); über die Proteinkörper, die Farbstoffe, die darin abgelagert sind, und die Cuticularsubstanz wissen wir noch recht wenig². Der Farbstoff wird von Hypochloriten zerstört, darauf beruht auch die technisch wichtige Chlorbleichung. Die Cuticularsubstanz wird von gewissen Autoren zu den Korksubstanzen gerechnet, von anderen zu den Pektosen bzw. Oxycellulosen oder Hemicellulosen; sie wird durch die alkalische Kochung beim Bleichprozeß entfernt. Durch Behandeln mit Kupferoxydammoniak kann sie unter dem Mikroskop sehr leicht sichtbar gemacht werden, da die sich auflösende Cellulose durch Quellung die Cuticula sprengt und sie hierdurch besonders augenfällig macht (Abb 79). Um die kleinsten Spuren der Cuticula und der Eiweißstoffe nachzuweisen, benutzt man Rutheniumrotlösung in Verbindung mit Kupfer-

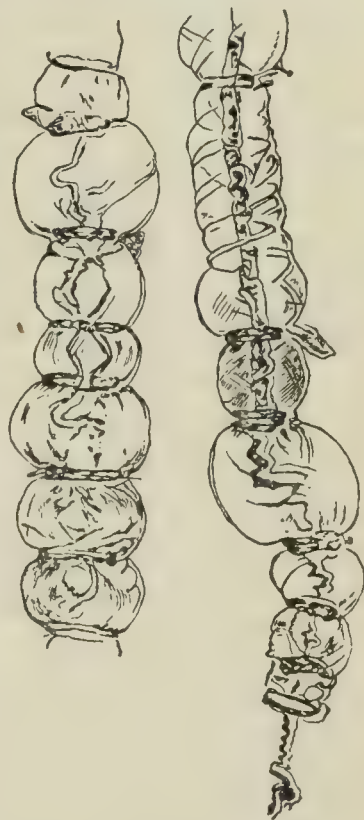


Abb. 79.
Baumwollfasern, mit Kupferoxydammoniak behandelt, vergrößert.

¹ Die von CHURCH und HUGO MÜLLER (vgl. WITT-LEHMANN, S. 125) angegebenen Werte erscheinen zu niedrig.

² Über den Stickstoffgehalt der Baumwollfaser vgl. *Ch. Ztg. Rep.* 1908, 314. — HERZOG, *Kunstst.* 1911, 427. — E. KNECHT, *Text. Ind.* 2, 22 [1911].

oxydammoniak; beide erscheinen unter dem Mikroskop karmoisinrot gefärbt, während die in Quellung befindliche Zellwand keine Färbung annimmt (A. HERZOG, *Kunstst.* 1911, 401).

Es scheinen aber in gewissen Baumwollsorten (speziell in den indischen) auch Pentosane vorzukommen, und es dürfte die Rotfärbung gewisser Gewebe beim Bedrucken mit Anilinschwarz darauf zurückzuführen sein (Furfurolreaktion).

In chemischer Hinsicht zeigt die Baumwolle die Eigenschaften der Cellulose; sie ist säureempfindlich und wird von Säuren unter Zerstörung der Faser in die mürbe Hydrocellulose verwandelt; bei vollkommener Hydrolyse entsteht schließlich Glucose.

Eine ähnliche Wirkung üben saure, bzw. bei der Zersetzung säureabgebende Salze: $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $AlCl_3$ aus, die in der Veredlung eine große Verwendung finden. Auf dieser Tatsache beruht weiter die technische Trennung der Baumwolle von der Wolle (vgl. Gespinnstfasern). Auch in der sog. Luftstickerei wird diese Tatsache verwertet (St. Gallen). Milder wirken organische Säuren; ohne Einfluß sind die Essigsäure und Ameisensäure; bereits bei der Milchsäure beginnt ein schwacher Angriff, der bei Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure gut bemerkbar wird. Dagegen ist Baumwolle beständig gegen Alkalien, Alkalicarbonate, Seifen, u. s. w., und hiervon wird bei ihrer Reinigung in weitgehendem Maße Gebrauch gemacht. Ganz eigenartig ist die Einwirkung starker Natronlauge; die Baumwolle schrumpft hierbei zusammen, wobei die Zellwandung verdickt und das Lumen sich verengert. Wird diese Verkürzung verhindert, so vermindern sich die spiraligen Windungen; die Faser wird zylindrisch und erlangt erhöhten Glanz und größere Widerstandsfähigkeit. Mit der physikalischen Veränderung geht auch eine chemische vor sich, die sich in der erhöhten Affinität für Farbstoffe äußert. Diese Veränderungen werden technisch in größtem Maßstabe ausgenützt (vgl. Mercerisation unter Gespinnstfasern).

Gegen Neutralsalze verhält sich die Baumwolle ziemlich indifferent, da die Cellulose chemisch wenig ausgesprochene Affinitäten zeigt. Bemerkenswert ist aber die Tatsache, daß die Faser Gerbstoffe, gewisse Farbstoffe und anscheinend überhaupt Körper von kolloidem Charakter aus ihren Lösungen auszuziehen vermag, wovon in der Färberei dieser Faser reichlich Gebrauch gemacht wird.

Gegen Atmosphärien ist die reine Faser außerordentlich beständig; apretierte oder geschlichtete Baumwolle kann dagegen durch die Schimmelbildung angegriffen werden, wobei Stockflecken entstehen (trésalage). Mäßige Hitze ist ohne erheblichen Einfluß; bei 100° wird sie formbar (plastisch), allerdings weniger als die tierische Faser. Von dieser Tatsache wird in der Ausrüstung und in der Spinnerei Gebrauch gemacht, da die unter Druck bei erhöhter Temperatur erteilte Lage dauernd erhalten bleibt. Gegen Kälte ist sie unempfindlich.

Von kochendem Wasser wird sie, selbst bei andauerndem Kochen, nicht verändert; der Angriff durch das Wasser beginnt erst, sich bei ca. 150° bemerkbar zu machen. Dagegen wird sie durch andauerndes Dämpfen erheblich geschwächt. Die Schwächung beträgt bereits 20% nach 60 Stunden und steigt bis zu 75% nach 420 Stunden. Gleichzeitig färbt sich die Baumwolle bräunlich; es wird diese Tatsache benutzt, um sog. Makoimitate zu erzeugen.

Die Baumwollfaser ist mikroskopisch leicht und sicher zu erkennen. Sie läßt sich weiter durch ihre Verbrennung leicht als Pflanzenfaser charakterisieren. Ihre Löslichkeit in Kupferoxydammoniak (SCHWEIZERS Reagens) gestattet ebenfalls ihren

Nachweis; weiter gibt sie mit Schwefelsäure und Jod eine blaue, mit Chlorzinkjod eine violette und mit Chlorcalciumjod eine lilafarbene Reaktion.

Verwendung der Baumwolle: Die Hauptverwendung der Baumwolle ist die Herstellung von Garnen und Geweben (Gespinnstfasern), und sie kann in dieser Richtung als die wichtigste aller Textilfasern bezeichnet werden (vgl. Statistik). Von weiteren Verwendungsarten seien genannt: die Herstellung von Kunstseide und anderen Kunststoffen (künstliches Leder), Nitrocellulose für Celluloid, Schießbaumwolle und rauchlose Pulver. Beträchtliche Verwendung findet auch die Verbandwatte für medizinische Zwecke; ferner wird die Watte auch als Polstermaterial u. s. w. verwendet.

Statistik und Preise: In der historischen Einleitung wurde bereits die riesige Entwicklung der Baumwollkultur im 19. Jahrhundert gestreift und des Löwenanteils gedacht, den die Vereinigten Staaten besitzen. Für 1906/1907 war das Verhältnis so, daß die Vereinigten Staaten 65,5 %, Indien 18,5 %, Ägypten 6,5 %, die übrigen Länder zusammen 9,5 % der gesamten Baumwolle erzeugten. Wie früher schon angedeutet wurde, ist es das Bestreben Europas, das amerikanische Übergewicht zu brechen, indem neue Länder für den Anbau gewonnen werden, da verschiedene Produktionsländer, Nordamerika, Indien und Japan selbst die Bearbeitung in erheblichem Maßstab durchführen. Von 143 Millionen Baumwollspindeln laufen bereits 28 Millionen in den Vereinigten Staaten gegen 95 Millionen in Europa, davon 55 Millionen allein in England.

Um diese große Spindelzahl zu versorgen, werden jährlich etwa 18—20 Millionen Ballen Baumwolle (zu 500 Pfd. engl. = 220 kg) erzeugt, die sich für die letzten Jahre 1905—1909 wie folgt verteilen:

Jahre	Vereinigte Staaten von Nordamerika	Indien	Ägypten	Südamerika	Übrige Länder	Totale
1905	10 576 848	3 921 000	1 230 641	326 269	2 287 317	18 342 075
1906	13 274 029	4 487 000	1 427 774	431 888	2 487 954	22 108 645
1907	11 107 625	3 591 000	1 486 387	423 172	2 152 831	18 821 015
1908	13 242 198	3 997 000	1 398 125	414 194	2 869 276	21 920 793
1909	10 005 189	4 297 000	1 000 000	497 003	2 251 797	18 050 989

Von den hier nicht besonders angeführten Ländern dürfte die folgende Zusammenstellung für 1909 interessieren:

China	1 200 000	Europa	26 670
Asiatisches Rußland	543 000	Deutschafrika	4 750
Westindien	102 504	Australien	425
Afrika (ohne Deutsch-Afrika und Ägypten)	48 450		

Die rasche Entwicklung der Baumwollbranche erhellt am besten aus folgenden Zahlen:

	1885	1900	1912
Amerika	6 260 000	10 176 000	16 043 000 Ballen
Ägypten	587 000	1 221 000	1 485 000 „
Indien	2 124 000	2 160 000	3 016 000 „
Andere Länder	989 000	1 550 000	2 160 000 „
Total	9 960 000	15 057 000	22 704 000 Ballen

Wenn der jetzige Zuwachs anhält, was ja nicht unwahrscheinlich ist, so dürfte bereits in 25 Jahren der Baumwollkonsum der Welt etwa 35—40 Millionen Ballen betragen, und daraus schon ergibt sich die Notwendigkeit, neue Anbaugelände zu finden und die alten zu erweitern.

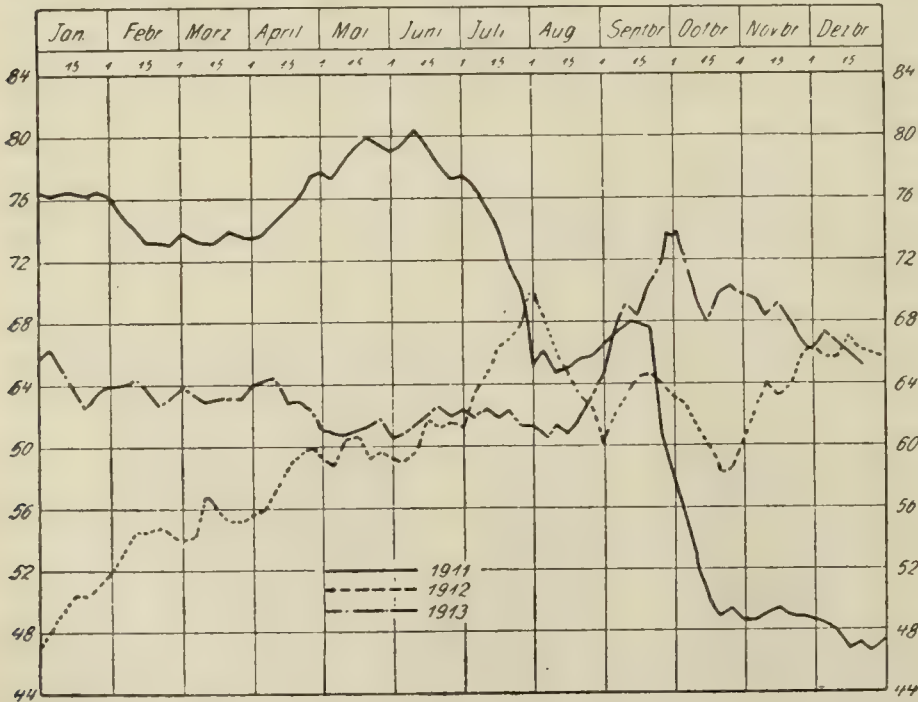
Bei einem Verbrauch von etwa 20 Millionen Ballen jährlich beträgt der Handelswert der jetzt geernteten Baumwolle ca. 7 Milliarden M. Man kann rechnen, daß durch die Veredlung, das Spinnen, Weben, die Färberei und Druckerei, sowie die Appretur, der Wert vielleicht verfünffacht wird, so daß der Umsatz in baumwollener Ware etwa 30–40 Milliarden M. jährlich betragen dürfte. Diese Zahlen geben einen Begriff von der Bedeutung, welche diese wichtigste aller Textilfasern in einem Jahrhundert erlangt hat.

Der Handel in Baumwolle hat in unseren modernen Industriestaaten eine allererste Stelle eingenommen, und wie bei allen Rohstoffen schwankt der Preis je nach dem Verhältnis zwischen Angebot und Nachfrage. Auch die Ernteaussichten spielen hierbei eine wichtige Rolle, und so ist die Baumwolle einer der wichtigsten Spekulationsartikel geworden.

Die Baumwollpreise verändern sich nicht nur von Jahr zu Jahr, sondern innerhalb eines Jahres sind durch verschiedene Einflüsse ganz erhebliche Preisveränderungen zu beobachten. Folgende Tabelle zeigt die Preisgestaltung in einem längeren Zeitraum (Preis in Cents pro engl. Pfd.):

Jahr	Höchster Preis	Niedrigster Preis	Jahr	Höchster Preis	Niedrigster Preis
1830	13	8	1866	52	32
1835	20	15	1867	36	15 1/2
1840	10	8	1868	33	16
1845	8 3/8	5	1869	35	25
1850	14	11	1870	25 3/4	15
1855	12	8	1875	17 1/8	13 1/16
1860	11 5/8	10	1880	13 1/4	10 15/16
1861	38	11 1/2	1885	11 1/2	9 1/4
1862	69 1/2	20	1890	12 3/4	9 1/4
1863	93	51	1895	9 3/8	5 9/16
1864	190	72	1900	10 1/4	5 3/4
1865	120	35	1905	12 5/8	6 1/4

Aus der Tabelle ersieht man die durch den Sezessionskrieg bewirkte enorme Steigerung in den Sechzigerjahren; man sieht aber auch, daß die Baumwollpreise sich in absoluten Werten innerhalb eines Jahrhunderts wenig verändert haben, die Preise sind nur entsprechend der geringeren Kaufkraft des Geldes gefallen.



Welche Schwankungen der Preis der Baumwolle in den letzten Jahren erfahren hat, zeigt besonders deutlich die nebenstehende graphische Tabelle für die Jahre 1911–1913.

Es liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit, hier die Tätigkeit der Baumwollbörsen (New-York, New-Orleans, Liverpool, Bremen) zu verfolgen, sowie das Kontraktwesen, überhaupt die ganzen finanziellen

und nationalökonomischen Fragen, die mit dem Baumwollhandel zusammenhängen, hier erörtern zu wollen¹. Es mußte die Frage aber doch kurz gestreift werden, da auch für den Techniker der Erfolg seiner Arbeit, trotz der Vollkommenheit der Ausführung, nur von der Differenz zwischen dem Preise der Rohware und dem der veredelten Ware abhängig ist.

Wenn man bedenkt, daß die Baumwollkultur Millionen von Menschen ernährt, daß der Transport und der Handel mit dieser Faser, die Veredlung: Spinnerei, Weberei, Färberei u. s. w. weitere Millionen beschäftigt, daß weiter die Maschinenfabriken, welche die Maschinen zum Spinnen und Weben liefern, die Lokomotiven und Dampfer bauen, weiter die Farbenfabriken und chemischen Fabriken, welche die zur chemischen Behandlung nötigen Materialien und Farbstoffe erzeugen, alle von dieser Faserbearbeitung abhängig sind, so wird man die Bedeutung derselben in unserem modernen Kulturleben verstehen, sowie den Einfluß, den sie auf die Zivilisation und den Wohlstand der meisten Völker ausübt. Nicht mit Unrecht ist sie vielleicht daher von den Engländern: King Cotton, Königin Baumwolle, genannt worden.

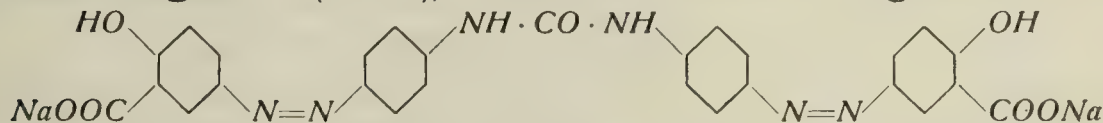
Literatur: BOWMAN, The structure of the Cotton Fibre (London 1908). – HEINE, Die Baumwolle (Leipzig 1908) (nach Ch. W. BURKETT und Cl. HAMILTON POE, Cotton). – BAUVERIE, Les textiles végétaux (Paris 1913). – WIESNER, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches (Leipzig 1902). – OPPEL, Die Baumwolle nach Geschichte, Anbau, Verarbeitung und Handel (Leipzig 1902). – ZIPSER, Die textilen Rohmaterialien (Wien 1899). – SPENNRATH, Materiallehre für die Textilindustrie (Aachen 1899). – A. PLATTERS, Cotton Plant (Manchester 1906). – U. S. A. Departement of Agriculture, Cotton Plant (Washington 1906). – C. P. BROOKS, Cotton (London 1898). – J. MORTIMER, Cotton from Field to Factory (Manchester 1894). – Berichte der Baumwollkommission des Kolonial-wirtschaftlichen Komitees zu Berlin (Beilagen der Zeitschrift „Der Tropenpflanzer“).

E. Grandmougin.

Baumwollenblau (Leonhardt) entspricht Baumwollblau 3 B, Bd. II, 186.

Baumwollfärberei s. Färberei.

Baumwollgelb G (BASF), 1888 von C. L. MÜLLER aufgefundenener sekundärer



Disazofarbstoff aus Diaminodiphenylharnstoff und 2 Mol. Salicylsäure, dargestellt nach D. R. P. 46737 durch Kombination zweier Mol. p-Aminobenzolazosalicysäure mittels Phosgen (Friedländer 2, 450) oder nach D. R. P. 47902 durch Diazotieren von Diaminodiphenylharnstoff und Kuppeln mit 2 Mol. Salicylsäure in alkalischer Lösung (Friedländer 2, 453). Das erhaltene gelbe Pulver ist in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Färbt auf ungebeizter Baumwolle im kochenden alkalischen Bade ein sehr lichtechtes Gelb, das durch Säuren geschwärzt wird. Nachchromieren erhöht die Waschechtheit.

Baumwollgelb R (BASF) = Alkaligelb, Bd. II, 220.

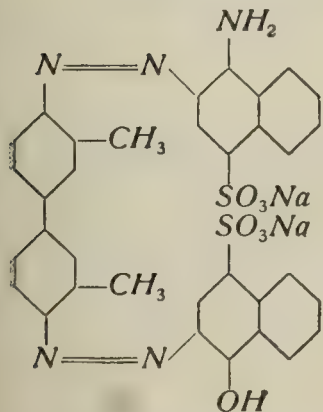
Ristenpart.

Baumwollkorinth B (Griesheim), 1886 von PFAFF aufgefunden, substantiver

Disazofarbstoff aus Tolidin und je 1 Mol. Naphthionsäure und α -Naphtholsulfosäure NW. D. R. P. 39096 (Friedländer 1, 474). Grünschwartzes Pulver, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich, färbt im Seifenbade auf ungebeizter Baumwolle ein Bordeaux von mäßiger Echtheit.

Baumwollkorinth G (BASF, Griesheim), 1886 gleichfalls von PFAFF hergestellt, ist der entsprechende Farbstoff aus Benzidin. Färbt ein bräunlicheres Bordeaux auf ungebeizte Baumwolle von mäßiger Echtheit.

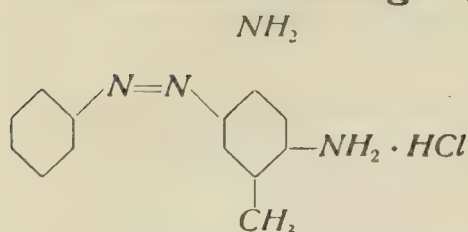
Ristenpart.



¹ Ausführlicheres darüber vgl. in HEINE, Die Baumwolle (Wigand, Leipzig 1908).

Baumwolllichtblau O wasserlöslich (*M. L. B.*) = Baumwollblau 3 B, Bd. II, 186.
Ristenpart.

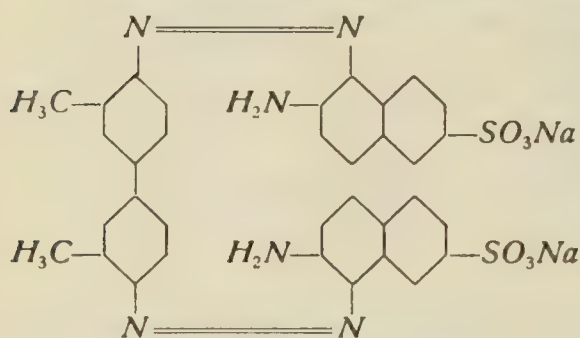
Baumwollorange (*Wülfig*), basischer Azofarbstoff aus Anilin und m-Toluyldiamin. Braune Brocken, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Billiges bräunliches Orange auf tannierter Baumwolle, seltener für Wolle, Seide, Leder, Jute und Cocos.



Baumwollorange G (*BASF*), 1893 von C. L. MÜLLER hergestellter substantiver Azofarbstoff aus Primulin und m-Phenylendiamindisulfosäure. *D. R. P.* 73369 (*Friedländer 3*, 745). Braunes Pulver, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich, färbt ein gut egales, waschechtes Orange auf ungebeizte Baumwolle, seltener für Halbwolle und Seide.

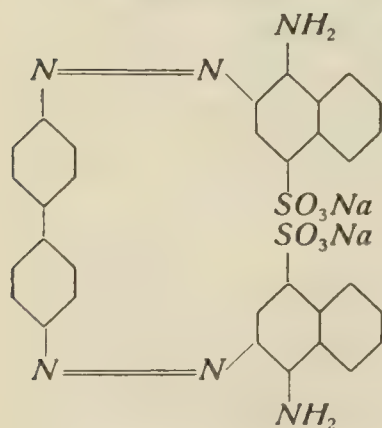
Baumwollorange R (*BASF*), 1893 gleichfalls von C. L. MÜLLER aufgefunden substantiver primärer Disazofarbstoff aus Primulinsulfosäure und Metanilsäure als Diazo- und m-Phenylendiamindisulfosäure als Azokomponente. *D. R. P.* 76118 (*Friedländer 4*, 838). Abgesehen von dem röteren Ton sind die sonstigen Eigenschaften fast gleich.
Ristenpart.

Baumwollpurpur 5 B (*BASF*), 1886 von F. BAYER und C. DUISBERG aufgefunden substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und je 1 Mol. 2,7- und 2,6-Naphthylaminsulfosäure. *D. R. P.* 42021 (*Friedländer 1*, 479). Rotbraunes Pulver, zeichnet sich vor dem lebhafteren Benzopurpurin durch die Säureechtheit der im kochenden Seifenbade auf ungebeizter Baumwolle erhaltenen Färbung aus; auch gern in der Wollfärberei wegen guter Walk- und

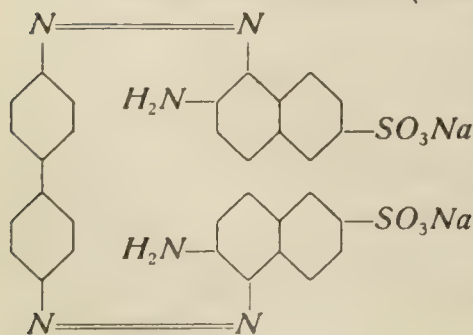


Schwefelechtheit gebraucht.
Ristenpart.

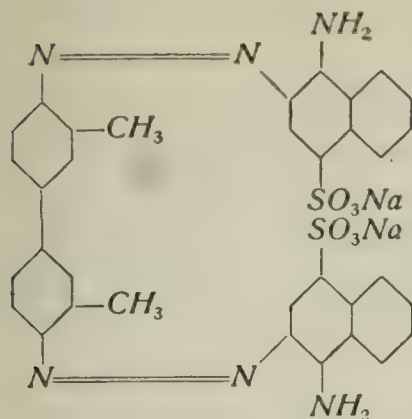
Baumwollrot B (*Kalle*), 4 B (*Griesheim*), C (*Ciba*), 1884, substantiver Disazofarbstoff aus Benzidin und 2 Mol. Naphthionsäure. *D. R. P.* 28753 (*Friedländer 1*, 470). Der älteste Benzidinfarbstoff, von BÖTTIGER in Lodz entdeckt. Braunrotes Pulver, färbt ein billiges direktes Rot auf Baumwolle, ist aber vollständig säureunecht (Bläung) und ebenso lichtunecht. Auch für Wolle im schwach essigsauren Bade.



Baumwollrot B (*Ciba*), 1885 von C. DUISBERG entdeckter substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und 2 Mol. 2-Naphthylamin-6-sulfosäure. *D. R. P.* 35615 (*Friedländer 1*, 473). Braunes Pulver von ähnlichen Farbe- und Echtheitseigenschaften wie das vorige.



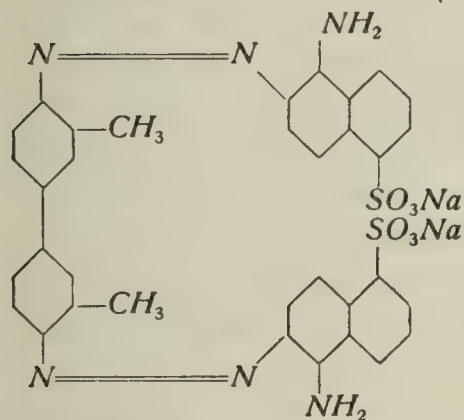
Baumwollrot 4 B (*Agfa, Bayer, Leonhardt, t. Meer, Sandoz*), 1884 von G. SCHULTZ und 1885 von C. DUISBERG entdeckter substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und 2 Mol. Naphthionsäure. *D. R. P.* 35615 (*Friedländer 1*, 473). Das *D. R. P.* 84893 der *BASF* (*Friedländer 4*, 846) verkettet 2 Mol. Toluidin-azo-naphthionsäure miteinander durch Oxydation:



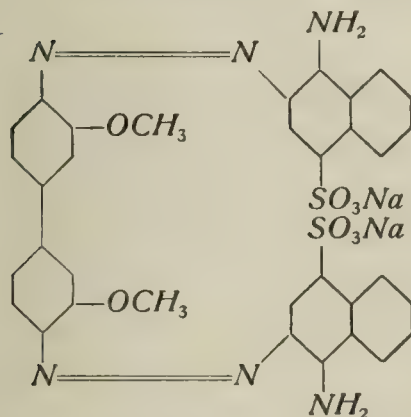
3,59 T. werden in 30 T. Schwefelsäure 66° *Bé.* gelöst und unter Kühlung bei 20–25° mit 2 T. Braunstein (50% ig) versetzt. Nach 2 Stunden ist die rote Lösung in Blau übergegangen, der neue Farbstoff wird auf Eis gegossen und aufgearbeitet.

Braunes Pulver, färbt Baumwolle im kochenden Seifenbade in billiger Türkischrotnachahmung, gut alkali-, verhältnismäßig wasch-, aber wenig licht- und garnicht säureecht. Wegen seiner guten Walkechtheit auch gern auf Wolle verwandt, desgleichen auf Seide und Kunstseide.

Baumwollrot 6 B (*Ciba*), 1885 von PFAFF und DUISBERG aus Tolidin und 2 Mol. 1,5-Naphthylaminsulfosäure hergestellt. *D. R. P.* 35615 (*Friedländer 1*, 473). Rotes bis braunschwarzes Pulver, in seinen Färb- und Echtheitseigenschaften dem vorigen verwandt. Liefert, auf der Faser diazotiert und mit β -Naphthol entwickelt, ein Schwarz

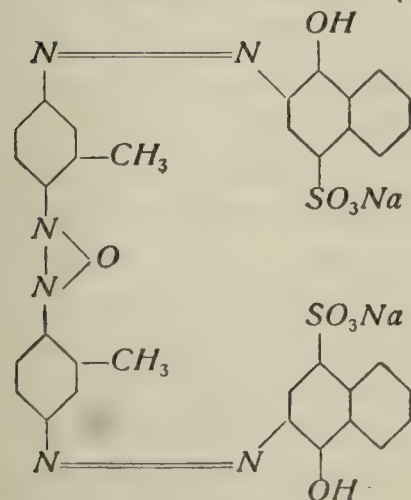


Baumwollrot 10 B (*Ciba*), 1885 von DUISBERG aus Dianisidin und 2 Mol. Naphthionsäure gewonnen. *D. R. P.* 38802 (*Friedländer 1*, 488). Braunrotes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt Baumwolle direkt karmoisinrot. Die Echtheit entspricht der der anderen Marken.



Die Marke D derselben Firma entspricht Baumwollpurpur 5 B (*BASF*).

Baumwollrot S (*BASF*), 1887 von ROSENSTIEHL und NÖLTING aufgefundenener substantiver Trisazofarbstoff aus Diaminoazoxytoluol und 2 Mol. α -Naphtholsulfosäure NW. *D. R. P.* 44045 und 44554 (*Friedländer 2*, 436 und 437). Diaminoazoxytoluol wird aus Nitrotoluidin durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge erhalten. Der Farbstoff stellt ein rotes Pulver dar, in Wasser und Alkohol schwer löslich; er färbt Baumwolle im stark alkalischen Salzbade sehr säureecht und wird auch für Wolle verwendet. Heute überholt durch die Benzoechtscharlachs.

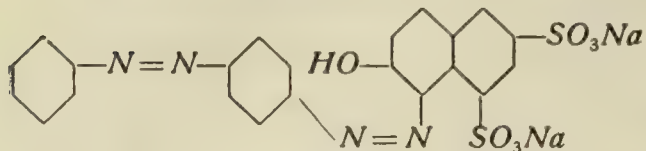


Ristenpart.

Baumwollrubin (BASF) wurde 1891 von G. SCHULZ hergestellt und ist identisch mit Azidinbordeaux, Bd. II, 62. Ristenpart.

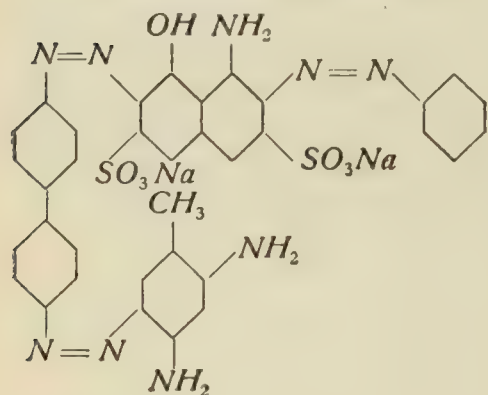
Baumwollsamensöl s. Fette und Öle.

Baumwollscharlach (BASF), 1882 von LIMPACH hergestellter saurer Disazofarbstoff aus Aminoazobenzol und β -Naphtholdisulfosäure γ . Der Farbstoff ist ein hellbraunes Pulver, das Wolle und Seide im sauren Bade lichtecht färbt. Wegen seines Feuers auch auf Baumwolle und Papier, alauniert, gefärbt, dann aber wenig waschecht. Ristenpart.



Baumwollschwarz (Wülfig), 1898 von ELSÄSSER aufgefundenen Schwefelfarbstoff, der durch Schwefelalkalischmelze von Dinitrodiphenylaminsulfosäure (aus Chlordinitrobenzol und m- oder p-Aminobenzolsulfosäure) erhalten wird. Poröse Stücke, in Wasser löslich, färben Baumwolle in schwefelalkalischem Bade echt schwarz.

Baumwollschwarz E extra und RW extra (BASF), 1901 von O. MÜLLER hergestellter substantiver Trisazofarbstoff aus Benzidin, diazotiert und mit H-Säure in saurer Lösung gekuppelt, dann mit Diazobenzol in alkalischer Lösung und schließlich mit m-Toluylendiamin (Marke E) bzw. m-Phenylendiamin (Marke RW); *D. R. P.* 153557 (*Friedländer* 7, 430). Grauschwarze Pulver erzeugen ein direktes Schwarz auf Baumwolle und Halbwolle von mäßigen Echtheiten, lassen sich auch auf der Faser diazotieren und entwickeln. Ristenpart.



Bauxit s. Bd. I, 305.

Baykofäden s. Bd. I, 127.

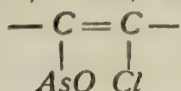
Bayrischblau (Agfa) entspricht Baumwollblau (Wülfig), s. d. Ristenpart.

Bay-Rum ist ein von Nordamerika nach Europa eingeführtes Kosmetikum (Haarwaschmittel) und soll das Produkt der doppelten Destillation von Rum über frischen Beeren und Blättern von Pimenta acris sein. Heute wird dieses Präparat wohl ausschließlich aus Bay-Öl, s. d. unter Riechstoffen, Wasser und Äthylalkohol hergestellt, vgl. darüber auch kosmetische Präparate. Ullmann.

Bdellium s. Balsame Bd. II, 152.

Behenolsäure, $C_8H_{17} \cdot C : C(CH_2)_{11} \cdot CO_2H$, krystallisiert in Nadeln vom Schmelzpt. $57,5^\circ$, die beim Reiben elektrisch werden. Man erhält sie aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{40}Br_2O_2$ durch Kochen mit alkoholischem Kali (A. HOLT, *B.* 25, 964 [1862]). Am zweckmäßigsten geht man von Rüb- oder Rapsöl aus, sättigt dieses bei niedriger Temperatur mit Brom und behandelt das gebromte Öl mit alkoholischem Kali unter Druck (F. HOFFMANN-LA ROCHE, *D. R. P.* 243582). Die rohe Säure wird mittels ihres sauren Kaliumsalzes gereinigt. Sie addiert leicht 2 Atome Jod (C. LIEBERMANN und H. SACHSE, *B.* 24, 4117 [1891]; A. ARNAUD und S. POSTERNAK, *C. r.* 149, 211 [1909]). Erhitzt man sie mit der $1\frac{1}{4}$ fachen Menge Arsen-trichlorid längere Zeit auf 140° , so erhält man nach sachgemäßer Verarbeitung die sog. Chlorarsinosobehenolsäure (Chlorarsenobehenolsäure) als braunrotes, dickes Öl, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Olivenöl (F. HEINEMANN, *D. R. P.* 257641; E. FISCHER und G. KLEMPERER, *Ther. d. Gegen-*

wart, Januar 1913; *Ch. Ztrbl.* **1913**, I, 1716; E. FISCHER, *A.* **403**, 106 [1914]). Sie enthält die Gruppe



und wird beim Erwärmen mit verdünnter Alkalilauge zum größten Teil in arsenige Säure und Behenolsäure gespalten. Ihr Strontiumsalz $(\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{AsCl})_2\text{Sr}$ kommt als „Elarson“ in Form von Tabletten in den Handel. Es ist ein weißer, amorpher, geschmackloser Körper, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Olivenöl, und wird bei Anämie und Schwäche, wenn eine langsame und allmähliche Arsenzufuhr angebracht ist, mit Erfolg verordnet, vgl. Bd. I, 583. G. Cohn.

Behensäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, ist eine bei 84° schmelzende, gesättigte Fettsäure, die von A. VÖLCKER (*A.* **64**, 342 [1848]) im Behenöl (aus den Samen von *Moringa oleifera*) gefunden wurde. Kp_{60} 306° . Ihr mittels Thionylchlorids dargestelltes Chlorid krystallisiert in farblosen Blättern vom *Schmelzp.* $73-75^\circ$, ihr Äthylester schmilzt bei $48-49^\circ$, ihr Amid bei 111° . Sie kann durch Hydrierung von Erucasäure erhalten werden (H. MEYER, L. BROD und W. SOYKA, *M.* **34**, 1127 [1913]).

Die Halogenderivate der Säure haben in neuerer Zeit therapeutische Wichtigkeit erlangt, weil sie geschmacklos sind, besser als Brom- und Jodalkalien vertragen werden und eine länger dauernde Wirksamkeit entfalten, ohne Nebenwirkungen hervorzurufen. Sie entstehen durch Anlagerung von Halogen und Halogenwasserstoff an Erucasäure oder Brassidinsäure. Monobrombehensäure $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{Br}$ (G. PONZIO, *G.* **35**, II, 396 [1905]), *Schmelzp.* $39-40^\circ$, bildet ein geschmackloses Calciumsalz. Jodbehensäure ist eine farblose, unter Bluttemperatur schmelzende Masse. Sie wird erhalten, wenn man Erucasäure mit einer Eisessiglösung von reinem Jodwasserstoff schüttelt (*Bayer*, *D. R. P.* 180087) oder Brombehensäure mit Jodmetallen behandelt (*Bayer*, *D. R. P.* 186214). Ihr Calciumsalz $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{J}_2$, ein farb-, geruch- und geschmackloses Pulver, ist unter dem Namen „Sajodin“ (s. d.) im Handel (*Bayer*, *D. R. P.* 180622; E. FISCHER und J. v. MERING, *M. K.* **1906**, Nr. 7; *Ch. Ztschr.* **5**, 434 [1906]). Mangan- und Eisensalze s.: *Bayer*, *D. R. P.* 202353, Äthylester: *Bayer*, *D. R. P.* 188434, Guajacolester: *Bayer*, *D. R. P.* 233327. Dibrombehensäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Br}_2$, erhalten durch Einwirkung von Brom auf Erucasäure, bildet ein weißes, geruch- und geschmackloses Calciumsalz (*Bayer*, *D. R. P.* 215007), das so gut wie ungiftig ist und als „Sabromin“ bei Epilepsie, Hypochondrien und Herzneurosen mit Erfolg angewandt wird. Von der Dijodbehensäure, $(\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{J})_2\text{Ca}$, ist der Äthylester (Dijodbrassidinsäureäthylester) als „Lipojodin“ bekannt. Er schmilzt nach vorherigem Sintern bei 40° , dient als Ersatz der Jodalkalien und zeichnet sich durch Resorptionsfähigkeit aus. G. Cohn.

Beinschwarz ist gepulverte Knochenkohle, s. d. unter Kohlenstoff.

Beizen nennt man verschiedenartige Stoffe bzw. ihre Lösungen, mit denen feste Substanzen benetzt oder durchtränkt werden, teils um sie zu konservieren, teils um ihrer Oberfläche ein bestimmtes Aussehen zu erteilen oder sie für spätere Bearbeitungen vorzubereiten. So werden z. B. die zum Einpökeln von Fleisch dienenden Lösungen von Kochsalz und Salpeter als Beizen bezeichnet (s. Konserven). In der Metalltechnik finden Säuren und Laugen eine ausgedehnte Anwendung als Beizen zur Reinigung der Oberfläche, z. B. bei Eisenblechen, namentlich für die Verzinnung und Verzinkung, beim Aluminium zur Erzielung des beliebten Mattglanzes (s. Aluminium, Bd. I, 283), ferner bei allen Metallen und Legierungen als Vorbereitung für die chemische Metallfärbung, welch letztere selbst

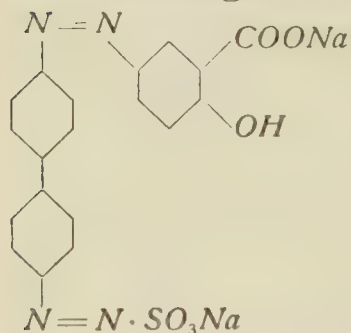
vielfach als das Beizen der Metalle bezeichnet wird (s. Galvanostegie und Metallfärbung). In der Gerberei werden als Beizen mancherlei Lösungen benutzt, denen ein Gehalt an organischen Säuren gemeinsam ist und die Aufgabe zufällt, die Blößen von Kalk und anderen Stoffen zu befreien, bevor sie die eigentliche Gerbung erfahren (s. Leder). Unter Holzbeizen werden meist Extrakte von Farbhölzern oder sonstigen Lösungen verstanden, die zum Färben des Holzes dienen. Die wichtigste und mannigfaltigste Anwendung finden Beizen endlich in der Färberei und Druckerei (s. d.) der Gespinnstfasern; hier dienen sie teils dazu, die Farbstoffe auf oder in den Fasern festzuhalten, teils sollen sie die Färbung auf dem Zeuge an gewissen Stellen zerstören; in diesem Falle nennt man sie auch entfärbende Beize oder Enlevage.

Spitzer.

Beizenfarbstoffe sind diejenigen Farbstoffe, welche die Gespinnstfasern nicht direkt, sondern nur nach dem Vorbehandeln der Faser mit einer Beize (s. d. im Kapitel Färberei) zu färben vermögen. Über die Anwendung vgl. Alizarinfärberei, Bd. I, 205 und Färberei

Beizengelb GD, GS, R (*BASF*) O (*M. L. B.*) wurde 1890 von NIETZKI aufgefunden und entspricht dem Acidolchromgelb G (*t. Meer*), s. d.

Beizengelb GRO (*BASF*), 1891 von M. LANGE hergestellter beizenfärbender Azofarbstoff aus Benzidin, kombiniert einerseits mit 1 Mol. Salicylsäure, andererseits mit 1 Mol. Natriumsulfit. *D. R. P.* 68953 (*Friedländer* 3, 706). Gelbes Pulver, löst sich etwas in Alkohol, leichter in Wasser und färbt chromierte Wolle bräunlichgelb.



Beizengelb 2 GT wurde 1887 von NIETZKI aufgefunden, ist identisch mit Alizarinengelb GG (*M. L. B.*), s. d.

Beizengelb 3 R (*BASF*) wurde 1885 von MELDOLA entdeckt, identisch mit Alizarinengelb R, s. d.

Ristenpart.

Beleuchtung und Lichtmessung. Die Anwendung künstlichen Lichtes zu Beleuchtungszwecken läßt sich bis ins graue Altertum nachweisen. Bereits von den Ägyptern, Persern, Medern und Assyern wird berichtet, daß sie bei festlichen Anlässen ihre Häuser, Straßen und Plätze mit mächtigen Lampen beleuchteten, in denen mittels starker Dochte flüssiges Fett verbrannt wurde. Als gewöhnlichste, auch den nichtkultivierten Völkern bekannte Lichtquelle diente der Kienspan, bei den Kulturvölkern außerdem die Kien- und Pechfackel und die Rüböllampe. Im frühen Mittelalter trat anfänglich als Luxusbeleuchtung die Talgkerze, nach ihr die Wachskerze auf; erstere wurde bald Gemeingut, während die Wachskerze zunächst religiösen Zwecken diente und dann die Luxusbeleuchtung der Höfe wurde. Man ersetzte sie später durch die Walratkerze und in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts nach CHEVREULS Entdeckung des Stearins (1820) durch die Stearinkerze. 1830 entdeckte v. REICHENBACH das Paraffin, das bald einer der beliebtesten Kerzenrohstoffe wurde. Heute wird die überwiegende Masse der Kerzen aus Paraffin allein oder im Gemisch mit Stearin (Kompositionskerze) hergestellt. Noch zu GOETHES Zeit versah man die Kerzen mit runden Dochten, die in der Flamme stehen blieben und nicht in dem Maße wie das Kerzenmaterial verbrannten, daher die Kerzen von Zeit zu Zeit „geschneuzt“ werden mußten. Erst ausgangs des 18. Jahrhunderts ging man zur Anwendung flacher, geflochtener Dochte über, die sich aus der Flamme herausbiegen und mitverbrennen (s. a. Kerzenfabrikation).

Die Öllampe, die viele Jahrhunderte lang in ihrer Entwicklung stehen geblieben war, wurde 1789 von ARGAND durch die Einführung des Hohlodchtbrenners und des gläsernen Zugzylinders ganz außerordentlich verbessert. Um 1800 erfand CARCEL die Uhrlampe, bei der sich der Ölbehälter im Lampenfuß befand und das Öl durch ein mechanisch betriebenes Pumpwerk zum Docht gehoben wurde. Ihr folgte die mit Federkraft arbeitende Moderateurlampe. In der Mitte des vorigen Jahrhunderts führte man statt der Pflanzenöle das Solaröl, ein Erzeugnis der Braunkohlenschwelerei, später das Petroleum ein und konnte nun der geringeren Zähigkeit dieser Öle wegen die Pumplampen verlassen, weil die Saugkraft des Dochtes zum Heben des Öls ausreichte.

Ungefähr um die Zeit der Einführung des Hohlodchtbrenners durch ARGAND setzten in Deutschland, England, Frankreich und Amerika zielbewußte Versuche zur technischen Erzeugung von Steinkohlengas ein, die jedoch zunächst nur in England Erfolg hatten. Dort gelang es WILLIAM MURDOCH in zehnjähriger Arbeit, die Fabrikation des Leuchtgases so weit durchzubilden, daß er das Gaslicht öffentlich vorführen konnte, u. zw. anläßlich des Friedens von Amiens im Jahre 1802. Zehn Jahre später, 1812, wurde die erste Gasgesellschaft, die CHARTERED GASLIGHT AND COKE COMPANY, in London gegründet, die 1814 die erste Straßenbeleuchtung in Betrieb setzte. Als Brenner benutzte MURDOCH eiserne Köpfe, aus deren Bohrungen das Gas in einzelnen Flammenstrahlen austrat. Je nach der Gestalt der Flammenbündel wurden diese Brenner als Pilz-, Hahnensporn-, Fächer- oder Sternbrenner bezeichnet. 1805 erfand STONE den Schnittbrenner. Diesem folgte bald darauf ARGANDS Ringbrenner und um 1830 der mit zwei aufeinanderprallenden Gasstrahlen arbeitende Fledermausbrenner. Der nächste bemerkenswerte Fortschritt war die in die Achtzigerjahre des vorigen Jahrhunderts fallende Erfindung der Regenerativlampen von SIEMENS und WENHAM.

Bereits kurz nach der Einführung des Gaslichtes begann man, sich mit der Verwendung unverbrennlicher Strahler an Stelle des in der Gasflamme abgeschiedenen Kohlenstoffs zu beschäftigen. 1826 erfand DRUMMOND das Kalklicht, bei dem Kalkkörper in der Knallgasflamme erhitzt wurden und das TESSIÉ DU MOTAY später durch Verwendung von Zirkon an Stelle von Kalk verbesserte. 1846 führte GILLARD das Platinlicht ein, indem er Körbchen aus Platindraht in der Wassergasflamme erhitzte, 1881 ersetzte CLAMOND die Platinnetze durch Körbchen aus Magnesia, u. dgl. und 1883 schlug FAHNEHJELM vor, Kämme aus Magnesiadornen an Stelle der Körbchen zu benutzen. Alle diese Vorschläge wurden eine Zeit lang praktisch ausgeführt, aber bald wieder verlassen. Nur eine Lichtart hatte dauernden Erfolg, das um 1886 der Öffentlichkeit übergebene Gasglühlicht AUERS v. WELSBACH; dieser Erfolg war dafür aber so groß, daß er in der Geschichte der Erfindungen fast beispiellos dasteht. Während AUER das Prinzip des Gasglühlichts und den Glühkörper erfand, baute JULIUS PINTSCH den Auerbrenner. Um 1898 folgte die Erfindung der Schornsteinlampen durch LUKAS, 1900 die des Preßgaslichts durch SALZENBERG, POPP, ROTHGIESSER u. a. Das hängende Gasglühlicht trat 1902 durch BERNT und CERVENKA in die Erscheinung, 1906 wurde die erste Lampe für hängendes Preßgaslicht von der A.-G. für Selasbeleuchtung gebaut, und die neueste Erscheinung sind die um 1910 eingeführten Niederdruck-Starklichtlampen.

In den ersten Jahren seines Bestehens machte dem Steinkohlengas das 1815 von TAYLOR entdeckte Ölgas starken Wettbewerb. Es wurde aus ähnlichen Brennern wie ersteres gebrannt, verlor aber sehr bald seine Bedeutung als allgemeines Be-

leuchtungsmittel und kam erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts durch JULIUS PINTSCH als Beleuchtungsmittel für Eisenbahnwagen wieder zur Geltung. In dieser Stellung wurde es in der Zeit von 1896 bis 1905 vom Acetylen bedroht, gewann aber seine frühere Bedeutung zurück, als es in den Jahren 1906 und 1907 gelang, Hängelichtbrenner für Ölgasbetrieb zu bauen.

Jünger als das Ölgas ist das Luftgas, das etwa um die Mitte des vorigen Jahrhunderts zuerst angewendet wurde. Man beschäftigte sich jedoch mit ihm nur wenig, erst seit der Einführung des Gasglühlichtes hat es eine gewisse Verbreitung für die Zwecke der Kleinbeleuchtung gefunden. Ihm kommt an Bedeutung das Acetylen, Bd. I, 130, gleich, das 1836 von DAVY entdeckt und 1895 zum ersten Male in technischem Maßstabe hergestellt wurde. Man brannte es anfänglich in Schnitt-, Zweiloch- und ARGAND-Brennern und ging dann zur Anwendung von Acetylenglühlichtbrennern über. Letztere bewährten sich wegen der Explosivität des Acetylens jedoch nur wenig, so daß man wieder auf die Flammenbrenner zurückgriff und diese bis heute beibehalten hat.

Nachdem das Gasglühlicht einigermaßen durchgebildet war, konnte man daran denken, auch den Spiritus als Leuchtstoff zu benutzen. Bereits 1895 wurde die erste Spiritusglühlichtlampe in den Verkehr gebracht. Die Zuführung des Spiritus zum Brenner geschah bei ihr mittels eines Doctes. Ihr folgten dochtlose Lampen, bei denen der Spiritusbehälter höher als der Brenner lag. Um 1903 wurden auch Spiritushängelichtbrenner und einige Jahre später hängende Starklichtlampen gebaut. Dieselben Lampenarten bildete man auch für Petroleumbetrieb aus; bei den dochtlosen Lampen wandte man das Petroleum jedoch stets unter einem Druck von 2–5 *Atm.* an, was bei Spiritus nur ausnahmsweise geschah. Spiritus- und Petroleumglühlichtlampen sind heute noch im Gebrauch. Auch das Benzin wird gelegentlich zum Betrieb von Glühlicht benutzt. Die neueste Erscheinung auf diesem Gebiete ist das Benzolpreßlicht, das 1911 in den Verkehr gekommen ist und, wie der Name sagt, mit Benzol unter Druck betrieben wird.

Bezüglich der elektrischen Beleuchtung vgl. Bd. II, 275.

Das Steinkohlengaslicht.

Die Lichterzeugung durch Verbrennen des Leuchtgases mit leuchtender Flamme ist seit der Erfindung des Gasglühlichtes völlig verlassen worden, daher erscheint es zwecklos, sich heute noch mit ihr zu beschäftigen. Es sei dieserhalb vielmehr auf die ältere Literatur, vor allem auf SCHILLINGS Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, III. Aufl., München 1879, verwiesen.

Das Gasglühlicht wird dadurch erzeugt, daß man ein Aschegerüst aus Thoriumoxyd mit 1% Ceroxyd in der entleuchteten Gasflamme erhitzt (s. a. Gasglühkörper). Die durch die Anwendung des Glühkörpers auf das 10- bis 20fache gesteigerte Lichtwirkung der Gasflamme und die Eigentümlichkeit, daß das an sich nicht leuchtende Thoroxyd durch Zusatz einer so kleinen Menge Ceroxyd stark leuchtend gemacht wird, haben die Aufstellung mancher geistreichen Hypothese veranlaßt. NICHOLS und DROSSBACH (*J. G.* 1897, 174; 1898, 352; 1901, 819) hielten die Lichtwirkung für Lumineszenzleuchten, während ST. JOHN (*J. G.* 1896, 160) sie als Temperaturleuchten auffaßte. LE CHATELIER und BOUDOUARD (*J. G.* 1898, 733), NERNST und BOSE (*J. G.* 1901, 412) und RUBENS (*J. G.* 1906, 25) wiesen durch Messung nach, daß die Lichtstrahlung des Auerlichts in keinem Teil des Spektrums die des „schwarzen Körpers“ übertreffe und daß daher nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz diese Strahlung nur ein Temperaturleuchten sein könne. Die Rolle des Ceroxyds faßten KILLING (*J. G.* 1897, 339; 1903, 445) und BUNTE (*J. G.* 1898, 17;

1901, 411; 1904, 1011) als die eines Katalysators auf, während WHITE und TRAVER (*J. G.* 1902, 670) die Auersubstanz für eine zur Lichtstrahlung besonders befähigte, feste Lösung von Ceroxyd in Thoroxyd ansahen. Die bereits oben genannten Forscher, besonders RUBENS, zeigten jedoch, daß die Auermischung bei hohen Temperaturen gefärbt ist und daher bei ihrer Leuchttemperatur ein für die verschiedenen Strahlen ungleiches Strahlungsvermögen besitzt. Das Thoroxyd selbst ist bei hohen Temperaturen fast durchsichtig und leuchtet daher nur wenig, das Ceroxyd wirkt als Färbemittel und verstärkt die Strahlung im Gelb, Grün und Blau sowie im Ultrarot. Es wirkt also ähnlich wie der Sensibilisator bei der photographischen Platte (RUBENS). Die katalytische und die Lumineszenztheorie sind zugunsten der vorstehend skizzierten endgültig verlassen worden.

Für die Wirkung des Gasglühlichts ist also zweierlei maßgebend, einerseits die Zusammensetzung und andererseits die Temperatur des Aschegerüsts. Bezüglich der Zusammensetzung wird auf Gasglühkörper verwiesen; die Temperatur des Glühkörpers wird durch die Temperatur der Heizflamme bedingt. Welche Beziehungen zwischen der Temperatur und der Strahlung bestehen, geht aus dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz hervor, nach dem die Gesamtstrahlung des „schwarzen Körpers“ der 4. Potenz der absoluten Temperatur proportional ist. Ferner haben LUMMER und KURLBAUM nachgewiesen, daß die Lichtstrahlung in der Nähe der Rotglut mit der 30. Potenz, und bei Weißglut mit der 14. Potenz der absoluten Temperatur wächst, d. h. daß z. B. bei 2000° abs. ein Temperaturanstieg um 50° die Lichtstrahlung von 100 auf 141,3 steigert. Eine verhältnismäßig geringe Temperaturerhöhung bewirkt also einen erheblichen Lichtzuwachs. Daher ist das Streben in der Gasbeleuchtungstechnik vor allem darauf gerichtet, recht heiße Flammen zu erzielen.

Ein Brenner zur Erzeugung heißer Gasflammen war zur Zeit der Erfindung des Gasglühlichts bereits bekannt, der nach seinem geistreichen Erfinder benannte Bunsenbrenner (um 1850). Auf dem ihm zugrunde liegenden Prinzip der Entleuchtung der Gasflammen durch Zumischen von Luft zum Gas vor dem Verbrennen beruhen noch heute unsere sämtlichen Brennerbauarten. Wenn man von den Preßluftbrennern absieht, wird ferner bei allen Bauarten die zumischende Luft durch die lebendige Kraft des strömenden Gases angesaugt. Hierzu bedient man sich der Injektorwirkung; man läßt den Gasstrahl in die Längsachse eines verhältnismäßig weiten, womöglich trichterförmigen Rohrs, das beiderseits offen ist, einblasen. Der Gasstrahl breitet sich in dem Rohr aus, treibt die vor ihm befindlichen Gas- bzw. Luftteilchen vor sich her und verdünnt dadurch die Atmosphäre in dem Rohr. Am Gas-eintritt herrscht also Unterdruck; infolgedessen wird Luft angesaugt, die sich dem Gas beimischt. Die Höhe dieses Unterdrucks, bzw. die Menge der angesaugten Luft hängt von der Geschwindigkeit des Gasstrahls und diese wieder vom Druck des Gases vor der Austrittsöffnung ab, da sich ja der Gasdruck beim Ausblasen in Geschwindigkeit verwandelt. Die praktische Ausführung eines solchen Gasinjektors sehen wir in Abb. 80, die einen Bunsenbrenner im schematischen Schnitt wiedergibt. Das Gas tritt seitlich ein und strömt durch die sog. Düse

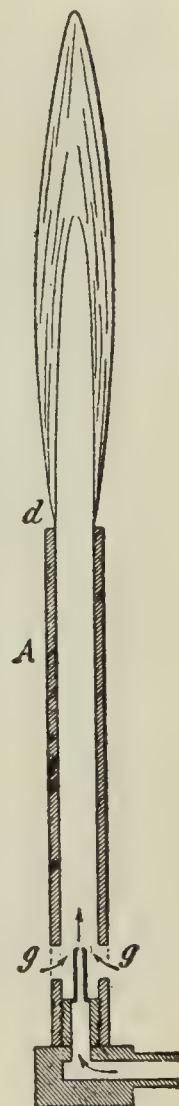


Abb. 80.
Bunsenbrenner
im Schnitt.

in das weite Brennerrohr *A* aus. Durch die Löcher *g* des Brennerrohrs wird Luft eingesaugt, mischt sich dem Gas bei und strömt mit diesem bei *d* aus, wo das Gemisch entzündet werden kann. (Wegen der mechanischen Wirkung des Bunsenbrenners s. PFOTENHAUER, Der Bunsenbrenner als Gasinjektor, Wasser und Gas 1912/13, 467 ff.) Durch Vergrößern oder Verkleinern der Luftlöcher *g* läßt sich die Menge der angesaugten Luft und damit der Grad der Entleuchtung regeln.

1 Vol. Leuchtgas braucht zur völligen Verbrennung 1 Vol. Sauerstoff, bzw. 5 Vol. Luft. Muß diese Luftmenge von außen in die Gasflamme eindringen, so wird letztere sehr groß, flackert hin und her und verliert durch Strahlung und Leitung

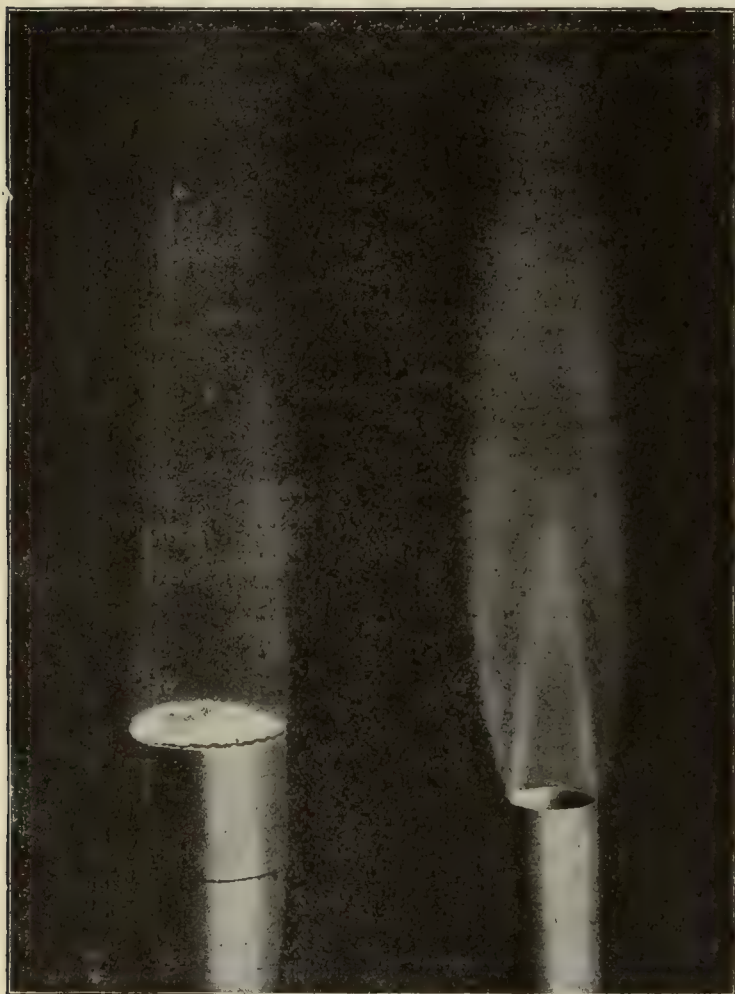


Abb. 81.
Preßgasflamme.

Abb. 82.
Bunsenflamme.

sehr viel Wärme, so daß sie verhältnismäßig kühl ist. Je mehr Luft man dem Gas vor der Verbrennung beimischen kann, umso kleiner, straffer und heißer wird die Flamme. Beim theoretischen Verhältnis 1:5 erhält man die kleinste und heißeste Flamme. Es ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, jedes beliebige Luft-Gasgemisch in der beschriebenen Weise zu verbrennen, da hierbei die Explosionsfähigkeit der Gemische hindernd in den Weg tritt. Gemische von Luft und reinem Steinkohlengas sind nach EITNER (J. G. 1902, 1) explosiv, wenn sie 8–19% Leuchtgas enthalten. Enthält das Gas Wassergas, so verschieben sich die Explosionsgrenzen. Die Explosion pflanzt sich in dem Gemisch umso schneller fort, je mehr sich das Verhältnis dem theoretischen 1:5 nähert. Man kann nun auch explosive Gemische als Flammen verbrennen, wenn man dafür sorgt, daß die Ausströmungsgeschwindigkeit stets etwas größer als die Explosionsgeschwindigkeit

ist. Wird sie kleiner als letztere, so wandert die Flamme in das Brennerrohr hinein bis zur Düse, sie „schlägt zurück“.

Im gewöhnlichen Bunsenbrenner, der mit einem Gasdruck von etwa 40 mm Wassersäule betrieben wird, ist das Verhältnis von Gas zu Luft 1:2 bis 1:3; je reicher das Gas an Kohlenwasserstoffen ist, umso mehr Luft kann ihm zugesetzt werden. Die richtig eingestellte Bunsenflamme zeigt die in Abb. 82 wiedergegebene Gestalt. Sie enthält einen leuchtend grünen, spitzen Innenkegel, darüber erhebt sich ein ausgebauchter, dunkelblauer Kegel, und dieser wird von einem blaßblauen Mantel eingehüllt. Im grünen Kegel verbrennt die dem Gas durch Injektorwirkung beigemischte Luft, die Erst-(Primär-)luft, in einer Leuchtgasatmosphäre und führt das Leuchtgas in Wassergas, ein Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf, über. In dem Flammenmantel verbrennt das entstandene Wassergas mit der von außen zutretenden Luft, der Zweit-(Sekundär-)luft, zu Kohlendioxyd und Wasserdampf (s. dazu HABER und RICHARDT, Das Wassergas-

gleichgewicht in der Bunsenflamme, *J. G. 1904*, 809 ff.). Die Temperatur beträgt am Fuß des grünen Kegels 300° , an der Spitze desselben 1550° , im Flammenmantel steigt sie nach FÉRY (*J. G. 1904*, 421) auf 1870° . Gibt man dem Gas eine weit höhere Geschwindigkeit und öffnet die Luftlöcher völlig, so erhält man Gasluftgemische vom Verhältnis 1:4 bis 1:5, die man jedoch nur dann als Flamme verbrennen kann, wenn man sie aus kleinen Öffnungen austreten läßt. Zu diesem Zwecke schließt man das Brennerrohr mit einem Drahtnetz oder einem gelochten Metall- bzw. feuerfesten Steinkörper ab. Die Flamme hat ein völlig anderes Aussehen als die Bunsenflamme, an Stelle des spitzen, grünen Innenkegels liegt auf dem Drahtnetz eine dünne, vielgezackte, hellblaue Flammenhaut und über dieser erhebt sich ein spitzer, mattblauer Kegel, Abb. 81. Bei gleichem Gasverbrauch ist die Flamme viel kleiner als die Bunsenflamme. Ihre Temperatur ist an der Flammenhaut am höchsten, etwa 1800° und fällt im mattblauen Kegel nicht erheblich. Die durchschnittliche Temperatur ist also wesentlich höher als die der Bunsenflamme.

Beide Flammenarten werden in der Beleuchtungstechnik angewandt, die Bunsenflamme beim sog. Niederdrucklicht, die luftreiche beim Hochdrucklicht. Letztere Bezeichnung rührt daher, daß man die erforderliche hohe Geschwindigkeit des Gasluftgemisches durch Anwendung gepreßten Gases oder gepreßter Luft erzeugt, wobei man Drucke von 800–2000 *mm* Wassersäule benutzt. Man erzielt die Geschwindigkeit auch durch Absaugen der verbrannten Gase mittels hoher Schornsteine, doch sind derartige Lampen (Lukaslampen) wegen ihrer Größe und Unförmlichkeit nicht sehr beliebt. Dagegen pflegt man beim Niederdrucklicht die Wirkung des Injektors gewöhnlich durch Absaugen der Rauchgase mittels gläserner Zugzylinder zu unterstützen, und bei beiden Lichtarten sucht man oft die Flammentemperatur durch Vorwärmung der Verbrennungsluft und des Gasluftgemisches zu steigern.

Das Stehlicht.

Niederdrucklicht. Die Niederdruckstehlichtbrenner haben von allen Gasbrennern die größte und daher kälteste Flamme und brauchen infolgedessen verhältnismäßig große Glühkörper, deren Flächenhelle (Lichtstrahlung der Flächeneinheit) gering ist. Um die Flamme möglichst auszunutzen, drängt man sie von innen an die Glühkörperwand, indem man ihr die Form eines Hohlkegels gibt. Die zu diesem Zweck ringförmig gestaltete Brennermündung wird aus Gründen der Betriebssicherheit mit einem Drahtnetz oder geschlitzten Blech abgedeckt.

Der erste praktisch brauchbare Brenner wurde bereits 1887 von JULIUS PINTSCH gebaut und durch das *D. R. P. 43991* geschützt. Es ist der bekannte Auer-C-Brenner, der in kaum veränderter Gestalt noch heute hergestellt wird und in außerordentlich großen Mengen in Gebrauch ist. Abb. 83 gibt diesen Brenner im schematischen Schnitt wieder. Wie man sieht, ist es ein Bunsenbrenner mit Düse und dem Brenner- oder Mischrohr *b*, das sich nach der Düse zu erweitert und in dem weiten, als Mischkammer bezeichneten Teil vier Luftlöcher *c* besitzt. Die Flamme sitzt jedoch nicht auf der Mündung des Mischrohrs auf, sondern wird von der Brennerkrone getragen, die das enge Oberteil des Mischrohrs umfaßt und sich oben zum Brennerkopf *d* erweitert. Im Innern dieses Brennerkopfs ruht auf einem Spann-

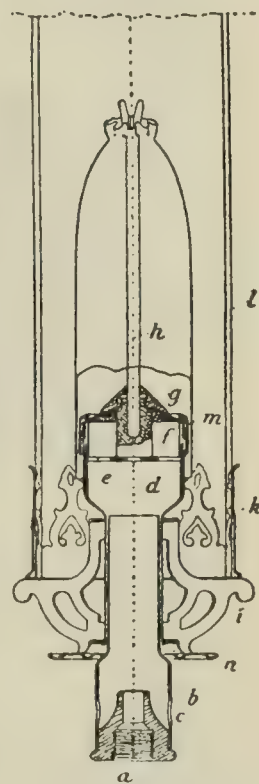


Abb. 83.
Auer-C-Brenner.

ring das Metallkreuz *e*, das einen Messingbolzen und in diesem den Glühkörpertragstift *h* trägt. Über den Bolzen ist das gewölbte Brennersieb *f* geschoben, das den Brennerkopf abschließt und durch die mit Speckstein gefütterte Kappe *m* an ihn angedrückt wird. Der auf den Bolzen aufgeschraubte Metallkegel *g* deckt das Sieb in der Mitte ab, so daß nur ein Ringspalt für den Gasaustritt frei bleibt. Um das Überschubrohr sind drei Knaggen *i* angeordnet, die die Galerie *k* und damit den Glaszylinder *l* tragen. Sie ruhen auf der Durchschlagplatte *n*. Diese Platte verhindert, daß beim Anzünden des Brenners von oben her die unten aus dem Zylinder herausschlagende Flamme durch die Luftlöcher *c* hindurch das Gas an der Düse entzündet.

Die Flamme des Auerbrenners stimmt grundsätzlich mit der Bunsenflamme überein, hat aber, da sie hohl ist, eine etwas andere Gestalt. Der Innenkegel, in dem die Wassergasbildung stattfindet, liegt in 3–5 mm dicker, brodelnder Schicht auf dem Brennersieb und leuchtet stärker grün als beim Bunsenbrenner. Er ist heißer,

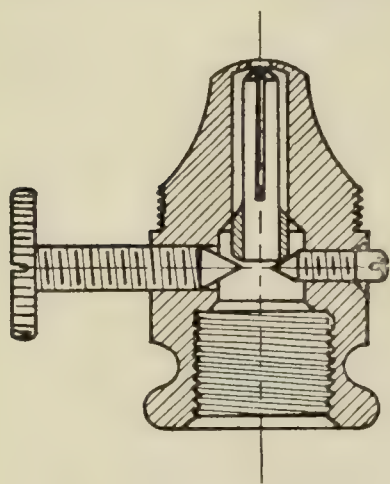


Abb. 84. Kreuzschlitzdüse.

weil das Gemisch luftreicher ist. Der Injektor des Auerbrenners ist eben besser ausgebildet als der des Bunsenbrenners. Die blaue Wassergasflamme ragt seitlich etwas über den Brennerkopf hinaus und verläuft nach oben spitz, hat also Birnenform. Ihre ganze Höhe beträgt 9–10 cm, ihre größte Breite etwa 3 cm, während der Brennerkopf außen nur 2,8 cm breit ist und der Glühkörper 8 cm hoch aufgehängt wird. Setzt man letzteren auf, so ziehen die Flammengase nicht durch das Gewebe hindurch, sondern durch die Öffnung im Glühkörperkopf ab. Dagegen tritt Zweitluft von außen durch das Gewebe zur Flamme, so daß die Verbrennung nur im Glühkörperinnern vor sich geht.

Die Düse des Auerbrenners ist ein aus dem Vollen gedrehter Messingkörper, der mit einem schwach ausgewölbten Blech abgeschlossen ist. In diesem Blech sind, auf den Umfang eines Kreises regelmäßig verteilt, fünf Austrittsöffnungen für das Gas angebracht. Da es schwierig ist, diese fünf Löcher auf einen bestimmten Gasverbrauch einzustellen und sie dabei gleich weit zu machen, und da sich außerdem der Gasdurchlaß mit wechselndem Vordruck ändert, wendet man zweckmäßig sog. Regeldüsen an, deren Durchlaß sich jederzeit während des Brennens ändern läßt. Eine der besten Düsen dieser Art ist die Kreuzschlitzdüse der AUERGESELLSCHAFT (Abb. 84). Sie enthält einen zylindrischen Kanal, in dem sich ein hohler, kreuzweise geschlitzter, federnder Körper bewegen kann. Am obersten Ende zieht sich der Kanal kegelförmig zusammen. Durch Anziehen einer Spitzschraube wird der Schlitzkörper aufwärts geschoben und durch die kegelförmige Kanalmündung zusammengepreßt, so daß sich die Schlitzschließen. Beim Nachlassen der Schraube federt der Körper zurück und die Schlitzschließen sich wieder. Auf diese Weise läßt sich der Gasverbrauch bequem und genau den jeweiligen Druckverhältnissen anpassen. Da die Regeldüsen eine größere reibende Fläche als die Fünflochdüsen haben, vernichten sie mehr von der lebendigen Kraft des Gases als diese und verringern dadurch die Injektorwirkung. Diesen Mangel gleicht man dadurch aus, daß man die Luftlöcher des Brennerrohrs, die gewöhnlich 5–6 mm weit sind, auf 7–8 mm aufbohrt.

Der Auer-C-Brenner verbraucht bei 40 mm Gasdruck 120–130 l Gas stündlich und liefert 80–100 HK in der Wagerechten. Neben ihm ist noch der Auer-N-Brenner oder Juwelbrenner in Gebrauch, der nichts weiter als ein verkleinerter

C-Brenner ist. Sein stündlicher Gasverbrauch beträgt etwa 65 l, seine Lichtstärke etwa 50 HK.

Um mit Niederdruckgas luftreiche Flammen zu erzeugen, muß man gewisse, zum Teil bereits erwähnte Kunstgriffe anwenden. Handelt es sich um kleine Brenner, so bildet man den Injektor besonders sorgfältig aus und wärmt gegebenenfalls das Gasluftgemisch ein wenig vor. Dies sehen wir am Gobobrenner der AUERGESELLSCHAFT, Abb. 85, durchgeführt. Das Mischrohr ist unten ziemlich eng und erweitert sich stufenweise nach dem Brennerkopf hin, damit das sich durch die Wärme ausdehnende Gas Platz genug hat. Das Mischrohr ist von dem Außenrohr durch eine ruhende Luftschicht getrennt und strahlt daher seine Wärme nicht nach außen ab. Den nur 20 mm weiten Brennerkopf schließt ein mit strahligen Schlitzen versehenes Blech ab. Um nicht überflüssige Mengen Zweitluft durch den Glaszylinder anzusaugen, ist der Boden der Zylindergalerie durch einen durchbrochenen Einsatz abgedeckt. Derartige sog. Sparbrenner geben eine straffe, spitze, nicht birnenförmige Flamme, deren Innenkegel klein, rund, fast hellblau ist. Sie verbrauchen 100 l Gas und liefern etwa 100 HK, doch sind auch kleinere Größen in Gebrauch.

Ein anderes Mittel zur Erzielung heißer Flammen ist das Absaugen der Abgase mit hohen Schornsteinen, das jedoch nur für große Lichtstärken angewandt wird. Eine derartige, von EHRICH & GRAETZ gebaute Lampe für 750 HK ist in Abb. 86 dargestellt. Sie besitzt einen weiten, großen Brenner, dessen

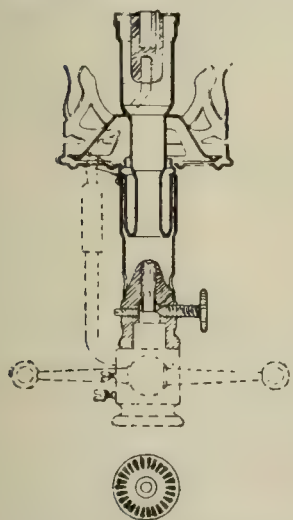


Abb. 85. Gobobrenner.

Kopf breiter als das Mischrohr und teils mit runden, teils mit flachgedrückten Röhrchen derart ausgesetzt ist, daß zwischen den Röhrchen Zwischenräume bleiben. Die Röhrchen sind in die untere Abschlußplatte des Brennerkopfs eingesetzt, der Raum zwischen ihnen steht dagegen mit der Außenluft in Verbindung. Die Zylindergalerie ist unten mit einem kegelförmigen Einsatz (wie beim Gobobrenner) versehen, der eine Reihe enger Löcher besitzt. Auf den Zylinder ist ein hoher Blechschornstein aufgesetzt. Inmitten des Brenners führt eine Zündflammenleitung bis in den Glühkörper

hinein. Das aus der Düse austretende Gas saugt in bekannter Weise Luft an, doch ist ihre Menge nicht größer als beim Auerbrenner. Das Gemisch brennt aus den Röhrchen heraus und erhält hier zum zweiten Male eine Luftzufuhr, indem der Schornstein Luft aus dem Raum zwischen den Röhrchen ansaugt. Schließlich wird noch durch den Lochkranz des konischen Einsatzes der Zylindergalerie zum drittenmal Luft angesaugt, die durch das Glühkörpergewebe hindurch zur Flamme tritt. Die Flämmchen, die aus den einzelnen Röhren austreten, zeigen den grünen Kern der Bunsenflamme, sind aber von einem hellblauen Mantel umgeben, der ihre hohe Temperatur anzeigt. Die Glühkörper sind sehr groß, weitmaschig und dickfädig. Sie liefern 700 HK in der Wagrechten bei 700 l Gasverbrauch.

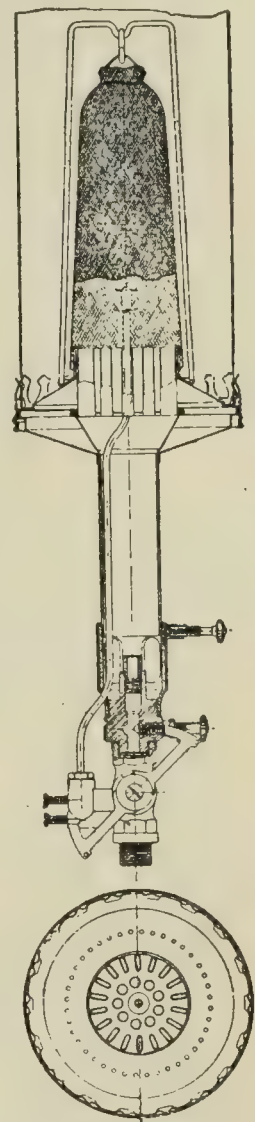


Abb. 86.
Schornsteinlampe von
EHRICH u. GRAETZ.

Hochdrucklicht. Erzeugt man die bei luftreichen Gemischen erforderliche Geschwindigkeit durch Anwendung von Preßgas, so fallen die Brenner weit einfacher aus, obgleich sie eine bessere Lichtwirkung als die Schornsteinlampe geben. Der Millenniumbrenner, Abb. 87, besitzt gar keinen Zugzylinder und daher auch keine Brennergalerie. Auf die Fünflochdüse *c* ist eine weite Mischkammer *g* mit einstellbaren Luftschlitzen *d* aufgeschraubt, die in ein kurzes Injektorrohr *b* ausläuft. Der Brennerkopf *a* ist so weit wie die Mischkammer, aber bedeutend länger und wird durch mehrere aufeinander liegende Siebe abgeschlossen. In ihm liegt ein vom Füßchen *f* gehaltener Kegel *e*, der eine gute Durchmischung von Gas und Luft bewirken soll. Dieser Brenner wird in fünf Größen, für 150, 300, 500,

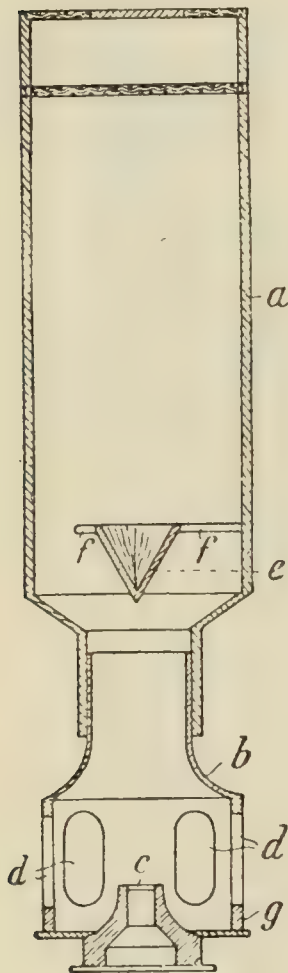


Abb. 87.
Millenniumbrenner.

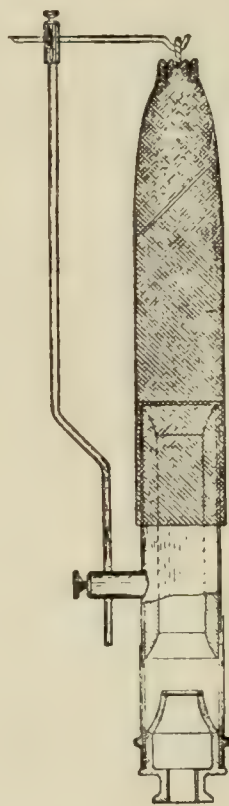


Abb. 88.
Selasbrenner.

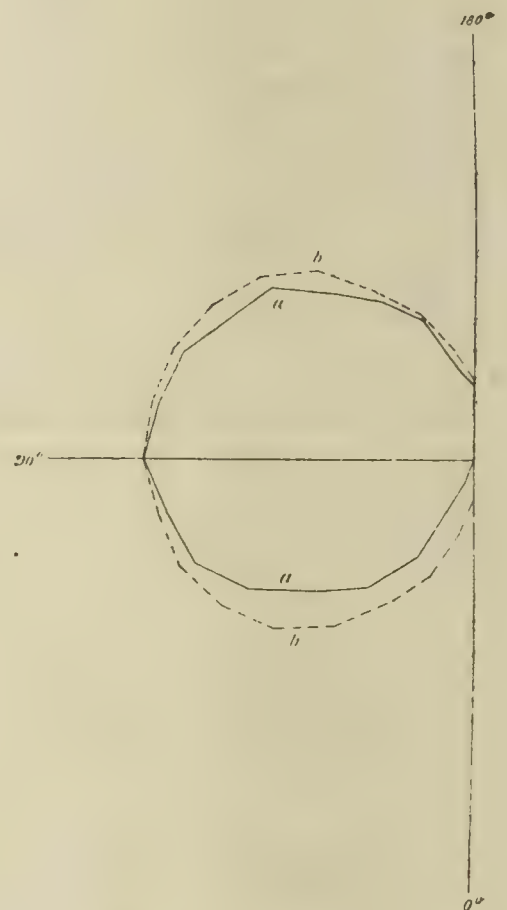


Abb. 89. Polarkurven von
Stehlichtbrennern.

700 und 1200 *HK* ausgeführt. Die kleinen Brenner verbrauchen etwa 1,2, die großen 1,0 bis 0,8 *l* für 1 *HK*-Stunde bei einem Preßgasdruck von 1200–2000 *mm* Wassersäule. Die Lichtwirkung steigt mit der Brennergröße, weil die Reibung des Gases mit der Weite der Düsenbohrung abnimmt. Um die Reibung auch bei den kleinsten Brennern zu verringern, wendet die A.-G. FÜR SELASBELEUCHTUNG, Berlin, statt reinen Preßgases gepreßte Gemische von Gas und Luft im Verhältnis von 1:1 an und erzielt dadurch, daß die Ausnutzung bei allen Brennergrößen gleich gut ist. Der Verbrauch für 1 *HK* ist bei allen Brennern von 30–2500 *HK* 0,75–0,80 *l* stündlich. Ein Selasbrenner ist in Abb. 88 dargestellt, er ähnelt dem Millenniumbrenner sehr, ist aber einfacher gebaut. Das Bild zeigt auch, wie die Glühkörper an Hochdruckbrennern angebracht werden. Sie hängen an einem Magnesiahaaken, der von einem starken Nickeldraht getragen wird.

Die Hochdruckglühkörper sind doppelwandig, d. h. sie bestehen aus zwei übereinander gezogenen Einzelglühkörpern. Mit einwandigen Körpern läßt sich die

genannte Ausnutzung nicht erzielen, auch werden diese leicht krumm oder heben sich bei der großen Gasgeschwindigkeit gar vom Brenner ab.

Lichtverteilung. Der walzenförmige Stehlichtglühkörper strahlt sein Licht nicht nach allen Seiten gleichmäßig aus; zwar ist die Lichtstärke in verschiedenen Richtungen einer und derselben, zur Glühkörperachse senkrechten Ebene praktisch gleich, in verschiedenen Richtungen einer die Glühkörperachse enthaltenden Ebene aber weichen sie z. T. erheblich voneinander ab. Das sehen wir an Abb. 89, die die Polarkurve des Auerbrenners *a* und des Millenniumbrenners *b* in Prozenten der wagrechten Lichtstärke wiedergibt. Die zugehörigen, wirklich gemessenen und auf die wagrechte Lichtstärke umgerechneten Zahlen sind in den folgenden Zahlentafeln vereinigt. Die beiden letzten Spalten derselben geben die Werte für die Lichtmenge (in Prozenten der wagrechten Lichtstärke) an, die auf die einzelnen Abschnitte einer Kugel entfällt, deren Mittelpunkt die Lichtquelle ist.

L i c h t s t ä r k e					L i c h t m e n g e		
Meßwinkel gegen die Senkrechte in Grad	wirklich in <i>HK</i>		in % der wagrechten Licht- stärke		in der Zone zwischen den Winkeln	Auerbrenner	Millennium- brenner
	Auer- brenner	Millennium- brenner	Auer- brenner	Millennium- brenner			
U n t e r e H a l b k u g e l f l ä c h e							
0	0,4	87,5	0,4	12,3	0 und 10	0,0	0,6
10	1,0	153	1,1	21,7	10 " 20	0,4	2,7
20	7,0	260	7,4	36,9	20 " 30	3,1	6,3
30	31,2	345	32,8	49,0	30 " 40	8,3	11,4
40	47,3	458	49,8	65,0	40 " 50	14,1	17,8
50	57,5	555	60,6	78,8	50 " 60	19,8	23,9
60	73,8	620	77,7	88,0	60 " 70	26,5	28,7
70	85,5	660	90,1	93,7	70 " 80	31,0	32,2
80	89,5	685	94,3	97,2	80 " 90	33,7	34,3
90	95,0	705	100,0	100,0			
Lichtmenge auf der unteren Halbkugelfläche						136,9	157,9
O b e r e H a l b k u g e l f l ä c h e							
100	91,6	700	96,5	99,3	90 und 100	34,1	34,6
110	89,5	680	94,3	96,5	100 " 110	32,1	33,0
120	80,9	645	85,2	91,5	110 " 120	28,4	29,7
130	76,3	600	80,4	85,2	120 " 130	23,7	25,3
140	62,1	520	65,4	73,8	130 " 140	18,1	19,6
150	52,5	413	55,3	58,7	140 " 150	12,1	13,3
160	42,3	333	44,5	47,3	150 " 160	7,3	10,8
170	26,9	235	28,3	33,4	160 " 170	3,3	3,6
180	22,0	173	23,2	24,6	170 " 180	0,8	0,9
Lichtmenge auf der oberen Halbkugelfläche						159,9	170,8
" " " gesamten Kugelfläche						296,8	328,7
Mittlere Lichtstärke in % der wagrechten:							
räumliche						74,20	82,20
halbräumliche untere						68,45	78,95
" obere						79,95	85,40
Mittlere wirkliche Lichtstärke in <i>HK</i> :							
räumliche						70,5	579,5
halbräumliche untere						65,0	556,6
" obere						75,0	602,1

Bei beiden Brennern wird die höchste Lichtstärke in der Wagrechten, die größte Lichtmenge zwischen 30° und 160° ausgestrahlt. Nach unten geht die Lichtstärke mehr und mehr zurück und endet schließlich bei 0° infolge der Schatten-

bildung durch die Brennerteile mit 0,4 bzw. 12,3 %. Nach oben ist die Abnahme nicht so stark, daher ist die obere halbräumliche Lichtstärke wesentlich höher als die untere. Die Kurve des Millenniumlichts überragt die des Auerlichts nach oben und unten nicht unerheblich, da die totalreflektierende Wirkung des Glaszylinders bei diesem Licht fehlt.

Beleuchtungsgläser und Lampenschirme. Da man in der Beleuchtungspraxis die Lichtquellen allgemein über der zu beleuchtenden Fläche aufhängt, hat nur das unterhalb der Wagrechten ausgestrahlte Licht einen praktischen Wert. Die oben angeführten Zahlen zeigen jedoch, daß beim Stehlicht nicht mehr als 68

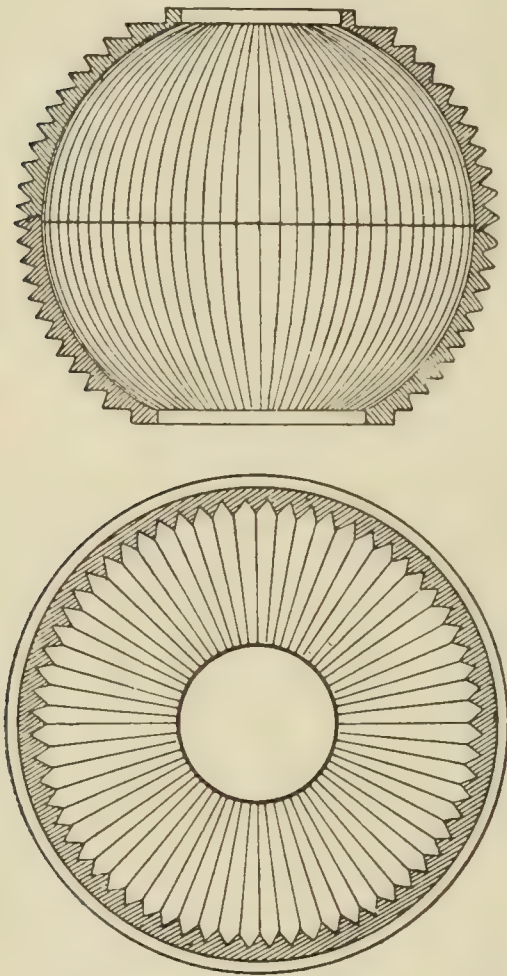


Abb. 90. Holophankugel.

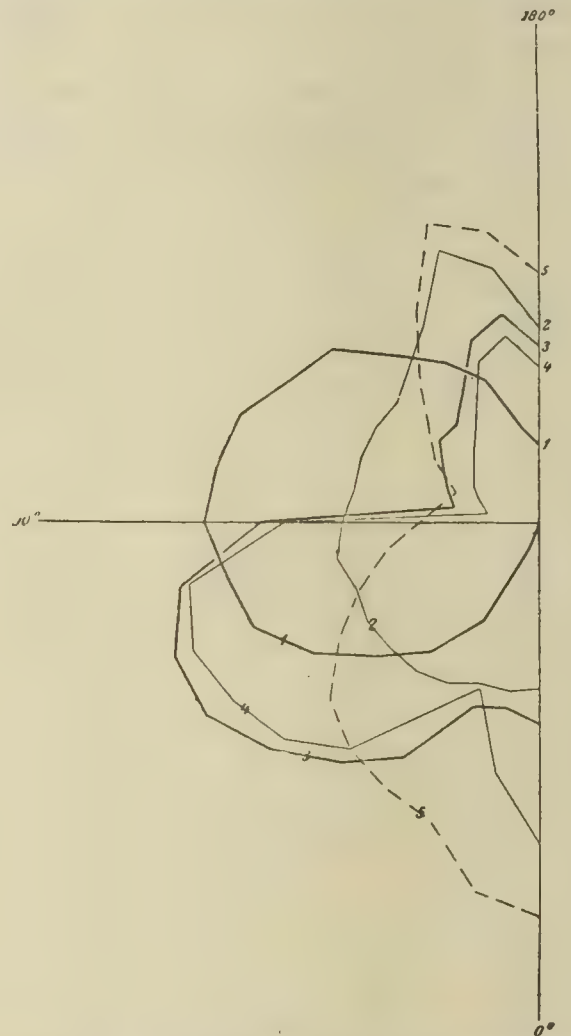


Abb. 91. Polarkurven des Auerbrenners mit Gläsern und Schirmen.

bzw. 79 % des entwickelten Lichts nach unten ausgesandt werden. Wir besitzen jedoch in den Beleuchtungsgläsern und Lampenschirmen Mittel, die Lichtverteilung zu ändern und sie unseren Zwecken besser anzupassen.

Die Beleuchtungsgläser sind Glashohlkörper, die den Brenner umhüllen und je nach ihrer Lichtdurchlässigkeit das Licht mehr oder weniger zerstreuen. Sie werden meist in Form von Kugeln oder Blüten (Tulpen, bzw. Lilien) ausgeführt und bestehen aus durchsichtigem Glas mit unebener Oberfläche, aus Mattglas oder aus Milchglas. Lampen in Privaträumen rüstet man meist mit klaren oder matten Gläsern, Eisglas, Glas mit eingezätzten Figuren o. dgl. aus. Diese Gläser vermindern nur die Blendung, haben jedoch beleuchtungstechnisch keinen Wert. Ein solcher kommt nur den Holophan- und Milchgläsern zu. Die Holophangläser, Abb. 90, bestehen aus Klarglas, das innen mit Längsriefen, außen mit Querriefen versehen ist. Sie reflektieren das Licht nach der Seite und nach unten und verursachen nach DREHSCHMIDT (*J. G.* 1896, 765) unterhalb der Wagrechten einen Lichtgewinn von

17–29 %. Sie haben jedoch den Nachteil, daß ihre Querriefen leicht verstauben. Das beste Beleuchtungsglas ist das Milchglas, da es die Lichtquelle völlig verdeckt und das Licht so vollkommen zerstreut, daß es selbst zu leuchten scheint.

Die Lampenschirme umhüllen die Lichtquellen nur von oben her bis höchstens zur Wagrechten und lassen sie nach unten ungeschützt. Sie haben im allgemeinen die Gestalt mehr oder weniger flacher Trichter oder Kugelschalen, deren Öffnung nach unten gerichtet ist. Zwar sind besonders bei Straßenlaternen auch nach oben geöffnete, konvexe Schirme in Gebrauch, doch haben sie beleuchtungs-technisch einen weit geringeren Wert als konkave Schirme. Das Material der Lampenschirme ist Milchglas, Überfangglas, versilbertes Klarglas, Pappe, Steingut, gestrichenes und emailliertes Eisenblech.

In welcher Weise Gläser und Schirme auf die Lichtverteilung einwirken, zeigen die Polarkurven in Abb. 91, die durch Messung eines und desselben Auerbrenners unter folgenden Bedingungen ermittelt worden sind:

1. Nackter Auerbrenner,
2. Auerbrenner mit Milchglaskugel von 20 *cm* Durchmesser,
3. Derselbe mit trichterförmigem Milchglasschirm von 14 *cm* Höhe und 26 *cm* unterem Durchmesser,
4. Derselbe mit Kugelschalenschirm aus Milchglas von 13 *cm* Höhe und 29 *cm* unterem Durchmesser,
5. Wie 4; aber mit Lichtschützer aus Milchglas.

In den Fällen 3, 4 und 5 lag die Schirmunterkante stets in Höhe der Glühkörpermitte, welche Stellung für konkave Schirme stets die günstigste ist.

Die mittlere Lichtstärke beträgt in Prozenten der wagrechten Lichtstärke des nackten Auerbrenners:

	räumliche	untere halbräumliche	obere
1. Nackter Auerbrenner	74,2 %	68,5 %	80,0 %
2. Milchglaskugel	59,1 "	58,4 "	59,9 "
3. Trichterschirm	69,4 "	99,2 "	39,7 "
4. Kugelschalenschirm	62,0 "	93,6 "	30,4 "
5. Derselbe mit Lichtschützer	56,5 "	69,1 "	43,9 "

Der Gewinn (+) bzw. der Verlust (–) gegenüber dem nackten Auerbrenner stellt sich auf:

	räumlich	nach unten	nach oben
2. Milchglaskugel	– 20,3 %	– 14,7 %	– 25,1 %
3. Trichterschirm	– 6,4 "	+ 45,8 "	– 50,4 "
4. Kugelschalenschirm	+ 16,5 "	+ 36,6 "	– 62,0 "
5. Derselbe mit Lichtschützer	– 23,9 "	+ 1,0 "	– 45,1 "

Man sieht aus den Zahlen der ersten Spalte, daß die Beleuchtungsgläser unter allen Umständen einen Verlust verursachen, jedes Glas verschluckt eben einen Teil des hindurchfallenden Lichts. Doch kann man es so einrichten, daß der Verlust in einer Richtung eintritt, wo er nicht schadet, und das ist gemeinhin der über der Wagrechten liegende Raum. Unterhalb der Wagrechten braucht man das Licht, daher soll dort nach Möglichkeit kein Verlust, sondern eher ein Gewinn statthaben. Bei der Milchglaskugel (Kurve 2) ist dies zwar nicht der Fall, doch wird immerhin das Licht auch in den Raum zwischen 0° und 50° gestrahlt, der beim nackten Brenner im Schatten der metallenen Brennerteile liegt. Die Schirme (Kurven 3 und 4) geben dagegen unterhalb der Wagrechten einen beträchtlichen Gewinn, nämlich rund 46 bzw. 37 %, daher werden sie auch sehr viel besonders für Arbeitsbeleuchtung angewandt, während die Kugeln mehr für Allgemeinbeleuchtung benutzt werden. Kurve 5 gibt ein Bild davon, wie durch die Anwendung eines Licht-

schützers der ganze Erfolg des Schirms vernichtet und in sein Gegenteil verkehrt wird.

Straßenlaternen rüstet man, wie bereits erwähnt, nicht mit Glasschirmen, sondern mit solchen aus glasiertem Steingut oder mit emailliertem Eisenblech aus; dabei wird selbstredend alles Licht über der Wagrechten völlig ausgelöscht und die Verteilung unterhalb der Wagrechten hat Ähnlichkeit mit der bei Glasschirmen. Das geht aus Abb. 92 hervor, die die Lichtverteilung für folgende Anordnungen wiedergibt:

A. Auerbrenner nackt,

1. Derselbe mit trichterförmigem Steingutschirm,
2. „ mit konvexem Steingutschirm,
3. „ mit konvexem, emailliertem Schirm,
4. „ mit parabolischem, emailliertem Schirm.

Der erzielte Gewinn beträgt unterhalb der Wagrechten und bezogen auf das Licht des Auerbrenners:

1. beim Steinguttrichter 39,2 %,
2. „ konvexen Steingutschirm 33,2 %,
3. „ konvexen Emailleschirm 36,3 %
4. „ parabolischen Emailleschirm 20,9 %.

Konvexe Schirme, zu denen auch der sog. parabolische zu zählen ist, liefern also ein geringeres Ergebnis als konkave, mit den Glasschirmen kann kein einziger wetteifern, da weder die Glasur noch die Emaille so gut wie Glas reflektieren.

Beleuchtungskörper. Als Beleuchtungskörper bezeichnet man diejenigen Vorrichtungen, die den Brenner mit der Gasleitung verbinden und ihn nebst seinem

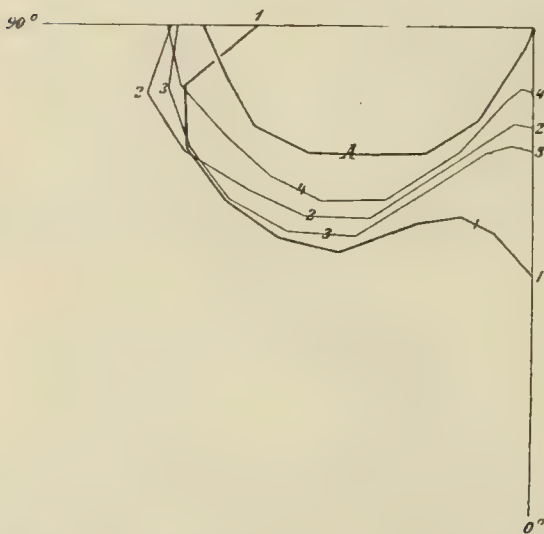


Abb. 92. Polarkurven des Auerbrenners mit Steingutschirmen.

Zubehör, den Beleuchtungsgläsern und Schirmen, tragen. Für die Innenbeleuchtung, bei der ein Schutz gegen Wind und Wetter nicht erforderlich ist, bedient man sich ausnahmslos solcher Beleuchtungskörper, die im wesentlichen aus mehr oder weniger verzierten Eisen bzw. Messingröhren zusammengesetzt sind und für jeden einzelnen Brenner einen eigenen Absperrhahn besitzen. Ihre Grundform richtet sich nach der Lage des Gasauslasses, d. h. des Endes der Gasleitung, an das der Beleuchtungskörper angeschlossen werden soll. Befindet sich der Auslaß in der Wand, so kann man sowohl Wandarme als auch Tischlampen anschließen. Erstere kommen in mehreren Formen vor. Die einfachste ist der unbewegliche kurze Wandarm, der in

Fluren, Aborten und auf Treppen angewandt wird. Für Innenräume, u. zw. besonders für Arbeitsräume benutzt man Wandarme, die um einen oder zwei Drehpunkte bewegt werden können. Dem gleichen Zweck, sowie der Beleuchtung von Schreibtischen und Klavieren dient die Tischlampe, die man stets durch eine Leitung aus Gummi- oder Metallschlauch mit dem Gasauslaß verbindet. In diesem Fall wird der Auslaß zunächst mit einem Schlauchhahn versehen.

An Deckenauslässen kann man nur hängende Beleuchtungskörper anbringen. Sie werden meist durch eine sog. Kugelbewegung mit dem Auslaß verbunden.

Diese Kugelbewegung gestattet eine schwingende Bewegung des Beleuchtungskörpers und eine Drehung um seine Längsachse. Die hängenden Beleuchtungskörper sind durch ein senkrechtes, mittleres Gaszuleitungsrohr gekennzeichnet. Läuft dies in ein oder zwei wagrechte Arme aus, so entsteht ein einfaches bzw. doppeltes Pendel. Sind mehr als zwei Arme vorhanden, so spricht man von einem Kronleuchter. Wenn sich das Rohr leierförmig gabelt, so entsteht die Lyra oder Ampel. Sehr oft bildet man bei solchen Ampeln das senkrechte Rohr als ineinander verschiebbares, mit Stopfbüchse gedichtetes Doppelrohr aus und gelangt dadurch zu den weit verbreiteten Zugampeln, die vornehmlich in Wohnräumen angebracht werden.

Für die Zwecke der Außenbeleuchtung baut man die Ampeln in Gehäuse aus emailliertem Eisenblech ein und umgibt die Brenner mit einer kugligen Glasglocke, so daß sie vor Wind und Regen geschützt sind. Derartige Lampen werden an Wandarmen befestigt, gewöhnlich nur zu Privatzwecken benutzt. Für die Straßenbeleuchtung bringt man die Brenner auf Pfosten an und umgibt sie mit Gehäusen aus Gußeisen und Glas, den Laternen, die ebenfalls den Zweck haben, die Brenner vor Wind und Regen zu schützen.

Das Hängelicht.

Die lebendige Kraft des aus der Düse ausströmenden Gases reicht auch dann zur Ansaugung der notwendigen Luftmenge aus, wenn das Gas abwärts strömt. Jedoch macht die abwärts brennende Flamme einige Vorkehrungen nötig, die das Stehlicht nicht erfordert. Die verbrannten Flammengase steigen am Brennerrohr in die Höhe, gelangen zu den Luftlöchern und mischen sich anstatt Luft dem Gase bei. Dadurch wird die Verbrennung unvollständig, die Flamme groß und kühl und die Abgase riechen. Um dies zu vermeiden, muß man die Rauchgase ablenken und für reichliche Zufuhr reiner Luft zu den Luftlöchern sorgen. Da die Verbrennung an der tiefsten Stelle des Brenners stattfindet, läßt sich eine gewisse Erhitzung des Gasgemisches im Brennerrohr nicht vermeiden. Diese Erhitzung erhöht jedoch den Auftrieb und wirkt infolgedessen der Injektorarbeit entgegen. Um dies auszugleichen, bildet man die Injektoren sorgfältiger aus als bei Stehlicht und wendet verhältnismäßig lange Brennerrohre an. Mehrlochdüsen sind für Hängelicht nicht angebracht, da ihr Gasstrahl weniger Luft als der Einlochstrahl ansaugt. Man bedient sich daher nur der Einloch- und Regeldüsen. Im Gegensatz zum Stehlicht macht man beim Hängelicht die Erstluft fast stets regelbar, denn die Brenner verlangen eine sorgfältige Einstellung. Es läßt sich überhaupt nicht leugnen, daß das Hängelicht im allgemeinen mehr Bedienung fordert als das Stehlicht.

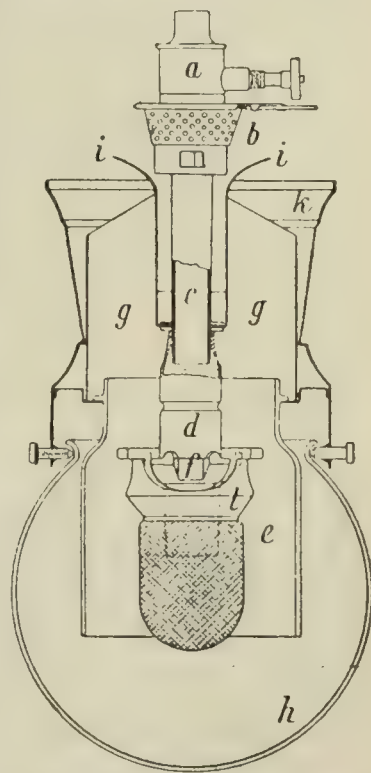


Abb. 93. Graetzinbrenner.

Niederdrucklicht. In den ersten Jahren nach der Einführung des Hängelichts wurden sehr viele Arten von Brennern gebaut, sie sind aber bis auf zwei wieder verschwunden, und von diesen beiden ist es einer, der in allererster Linie für das Hängelicht in Frage kommt, nämlich der nach dem *D. R. P.* 126135 von MANNESMANN gebaute Brenner. Er wird heute von allen größeren Fabriken der Gasglühlichtindustrie hergestellt. Abb. 93 zeigt einen Schnitt durch den Graetzin-

brenner, den am besten ausgebildeten Brenner nach dem MANNESMANN-Patent, wie ihn die Firma EHRICH & GRAETZ, Berlin, fabriziert. Den Anschluß des Brenners an die Gasleitung vermittelt die Regeldüse *a*, auf die das Mischrohr *c* aufgeschraubt ist. Dies Mischrohr ist an der Düse stark erweitert und mit Luftlöchern versehen, die von dem mit einem Sieb umhüllten Regelungsring überdeckt sind. Im Injektor-teil des Mischrohres steckt ein (in der Abb. nicht sichtbares) Strahlrohr, ein kurzes, trichterförmiges Rohrstück, das die Luftansaugung verstärkt. Unten bei *d* erweitert sich das Mischrohr und nimmt das Magnesiamundstück *f* auf. In *d* liegt dicht vor dem Mundstück noch ein Drahtnetz. Zu beiden Seiten des Mischrohrs stehen auf dem Brennerboden Schornsteine *g* von D-förmigem Querschnitt, die oben eine Ablenkfläche *i* besitzen. Unten schließen die Schornsteine an den Einhängezylinder *e* an, der von der Glaskugel *h* umgeben ist. *k* ist ein Ziermantel zum Verdecken der Schornsteine. Die Kante des Brennerbodens, die mittels dreier Schrauben die Glaskugel trägt, ist gelocht und läßt die Zweitluft in den Ringschlitz zwischen *e* und *h* eintreten. Der Glühkörper ist auf einen Magnesiaring aufgebunden und wird am Mundstück *f* aufgehängt.

Das Gas saugt nun in bekannter Weise Luft an und strömt mit dieser im Brennerrohr abwärts. Die Vorwärmung auf diesem Wege ist gering, da das Mischrohr von den Abgasen nicht umspült wird. Dagegen findet unterhalb des Brennerbodens im Raum *d* eine erhebliche Vorwärmung statt, der dadurch bedingten Ausdehnung der Gase ist durch Erweiterung des Mischrohrs Rechnung getragen. Doch hat man das Mundstück wieder enger gehalten, um die Flamme zu versteifen. Die Zweitluft fällt durch die Löcher in der Kante des Brennerbodens ein, steigt durch den Ringschlitz zwischen *e* und *h* bis zum Boden der Kugel *h* ab und tritt von unten an die Flamme heran. Sie ist

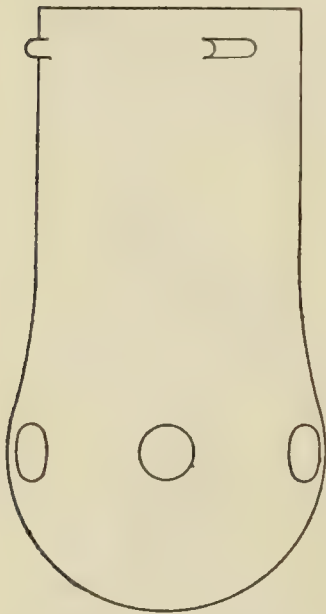
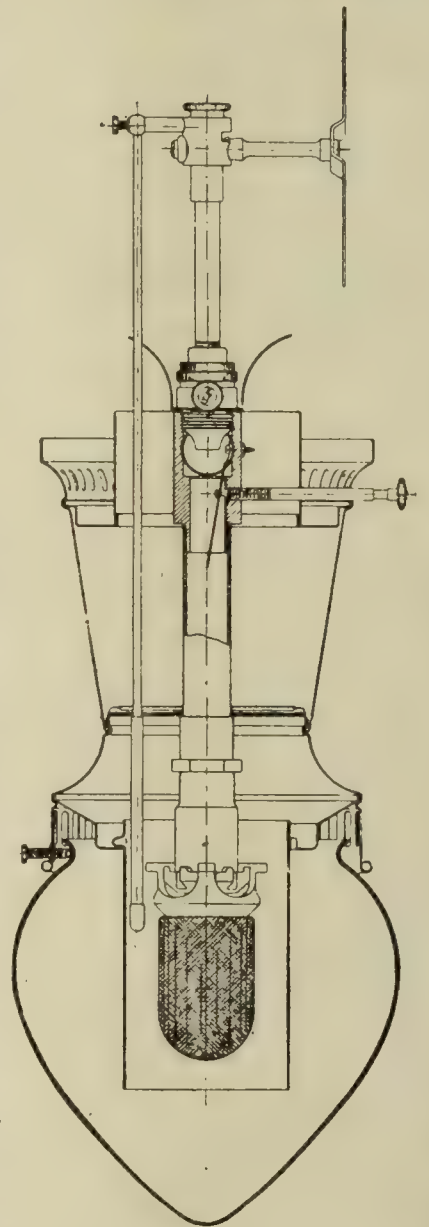


Abb. 94. Einhängibirne.

Abb. 95.
Graetzinsterklichtbrenner.

durch Bestreichen der heißen Glasteile erheblich vorgewärmt. Die verbrannten Gase steigen im Oberteil des Zylinders *e* hoch, geben ein wenig ihrer Wärme an das durch *d* fließende Gasluftgemisch ab und ziehen durch die Schornsteine *g* ins Freie, wobei die Ablenkflächen *i* sie von den Erstluftlöchern fernhalten.

Die Flamme des Graetzinbrenners ist eine volle, straffe Bunsenflamme mit etwa 5 cm langem, hellgrünem Kern. Sie wendet sich im Glühkörper um und leckt innen an dessen Wandungen hinauf. Die Rauchgase treten nicht durch das Gewebe nach außen, sondern fließen zwischen Tragring und Mundstück ab. Dagegen tritt Zweitluft von außen durch das Gewebe zur Flamme.

Der Graetzinbrenner verbraucht bei 40 mm Vordruck 90–100 l Gas und liefert dafür 100–110 HK mittlere, untere, halbräumliche Lichtstärke. Versieht man ihn an Stelle der Kugel *h* und des Einhängezylinders *e* mit einer gelochten Einhängebirne Abb. 94, so muß man, um ein ruhiges Licht zu erhalten, etwas mehr Gas aufwenden, ohne daß deshalb die Lichtstärke entsprechend stiege.

Der 100kerzige Brenner entspricht in seiner Lichtstärke ungefähr dem Auer-C-Brenner, eine zweite Größe von 50 HK kommt dem Juwelbrenner gleich, ferner ist noch eine dritte Größe von 25 HK und eine vierte zu 15 HK in Gebrauch; alle diese Brenner sind in wirtschaftlicher Beziehung den entsprechenden Stehlichtbrennern erheblich überlegen.

Während es beim Stehlicht nicht möglich ist, einfache, brauchbare Starklichtbrenner mit 200 HK und mehr herzustellen, läßt sich dies beim Hängelicht leicht ausführen. Abb. 95 zeigt einen solchen Brenner für 300 HK von EHRICH und GRAETZ. Er ist dem gewöhnlichen Graetzinbrenner sehr ähnlich, aber in allen seinen Teilen wesentlich größer gehalten. Der emaillierte Mantel ist trichterförmig und dient als Schornstein. Die kleinen Schornsteine mit Ablenkflächen setzen erst dicht oben am Mantel an, so daß das Mischrohr bis zum Injektor beheizt wird. Die Luftregelung wird nicht durch Ändern der Lufteinlässe, sondern durch Ablenken des Gasstrahls mittels einer Blechzunge bewirkt. Infolge der Vorwärmung des Gasluftgemisches arbeitet der Brenner noch wirtschaftlicher als der 100 HK-Graetzinbrenner. Eine Einhängebirne kommt statt der dargestellten Glasausrüstung nicht zur Anwendung.

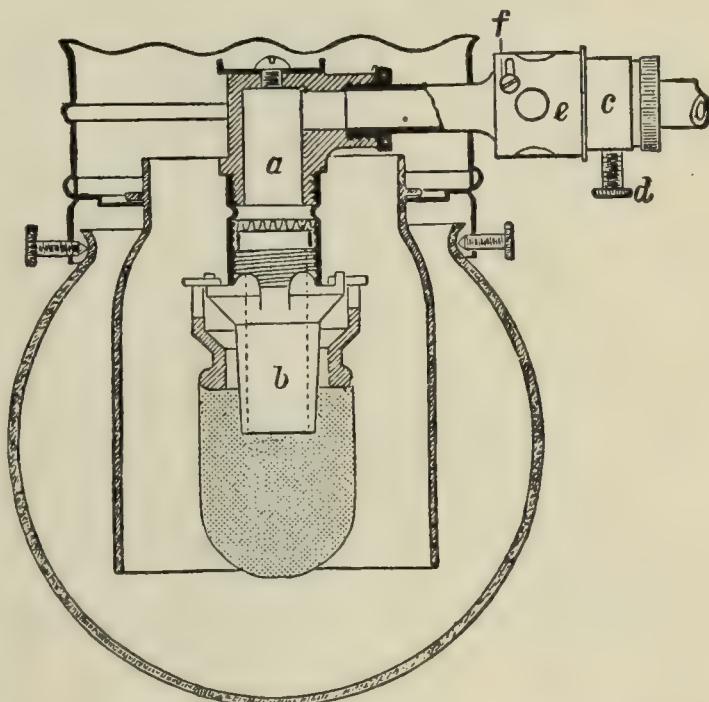


Abb. 96. Graetzinbrenner mit Seitenanschluß.

Neben den Brennern nach dem MANNESMANN-Patent sind vereinzelt noch andere im Gebrauch, die sich von ihnen durch das Fehlen des Einhängezylinders unterscheiden, aber eine Glaskugel als Abschluß besitzen. Bei ihnen ist die Unterkante des Brennerbodens verlängert und trichterförmig erweitert fast bis zur Oberkante des Glühkörpers hinabgeführt. Die von außen einfallende Zweitluft wird durch die Trichterfläche an die Wand der Glaskugel gedrängt und gleitet an dieser bis zum tiefsten Punkt der Kugel ab, um von hier aus zum Glühkörper aufzusteigen. Die Verbrennung ist auch in diesen Brennern vollkommen, doch braucht man für die HK-Stunde mehr Gas als bei den Brennern mit Einhängezylinder.

Schließlich ist noch der Brenner mit seitlichem Anschluß, Abb. 96, zu besprechen, der infolge des Fehlens der Schornsteine leichter als der gewöhnliche Brenner erscheint und in vielen Fällen vortrefflich zu verwenden ist. Seine Düse *c* liegt wagrecht und mündet in das wagrechte Mischrohr *e*. Das eigentliche Brennerrohr *a* mit dem Mundstück *b* steht senkrecht und ist weiter als das Mischrohr. Die Glasausrüstung stimmt mit der des gewöhnlichen Brenners überein. Die Licht-

ausbeute dieses Brenners ist ungefähr ebenso hoch wie beim Graetzinbrenner mit senkrechtem Brennerrohr.

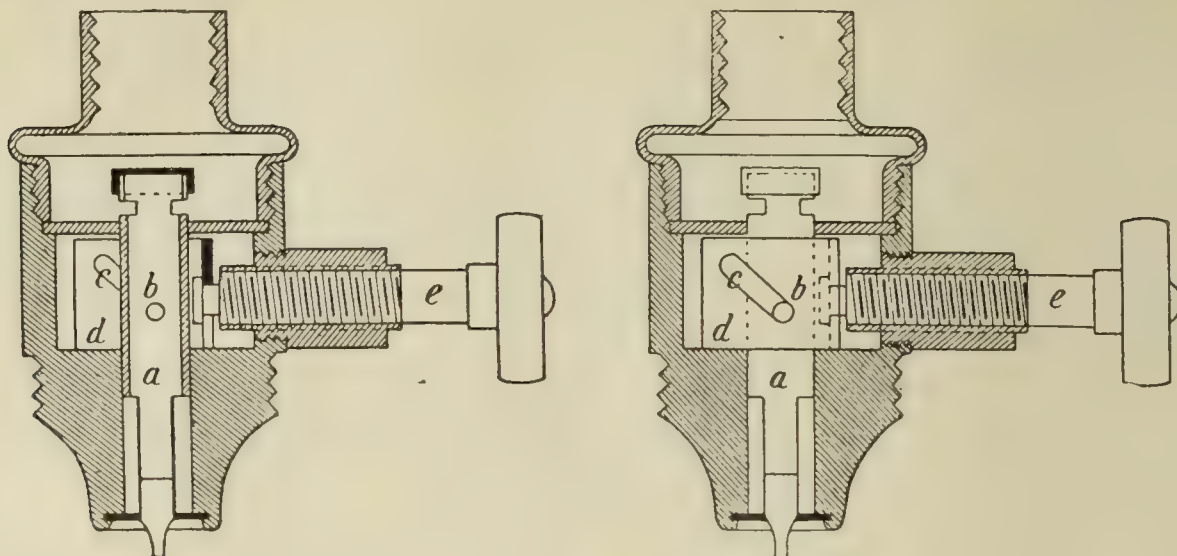


Abb. 97 und 98. Dornregeldüse.

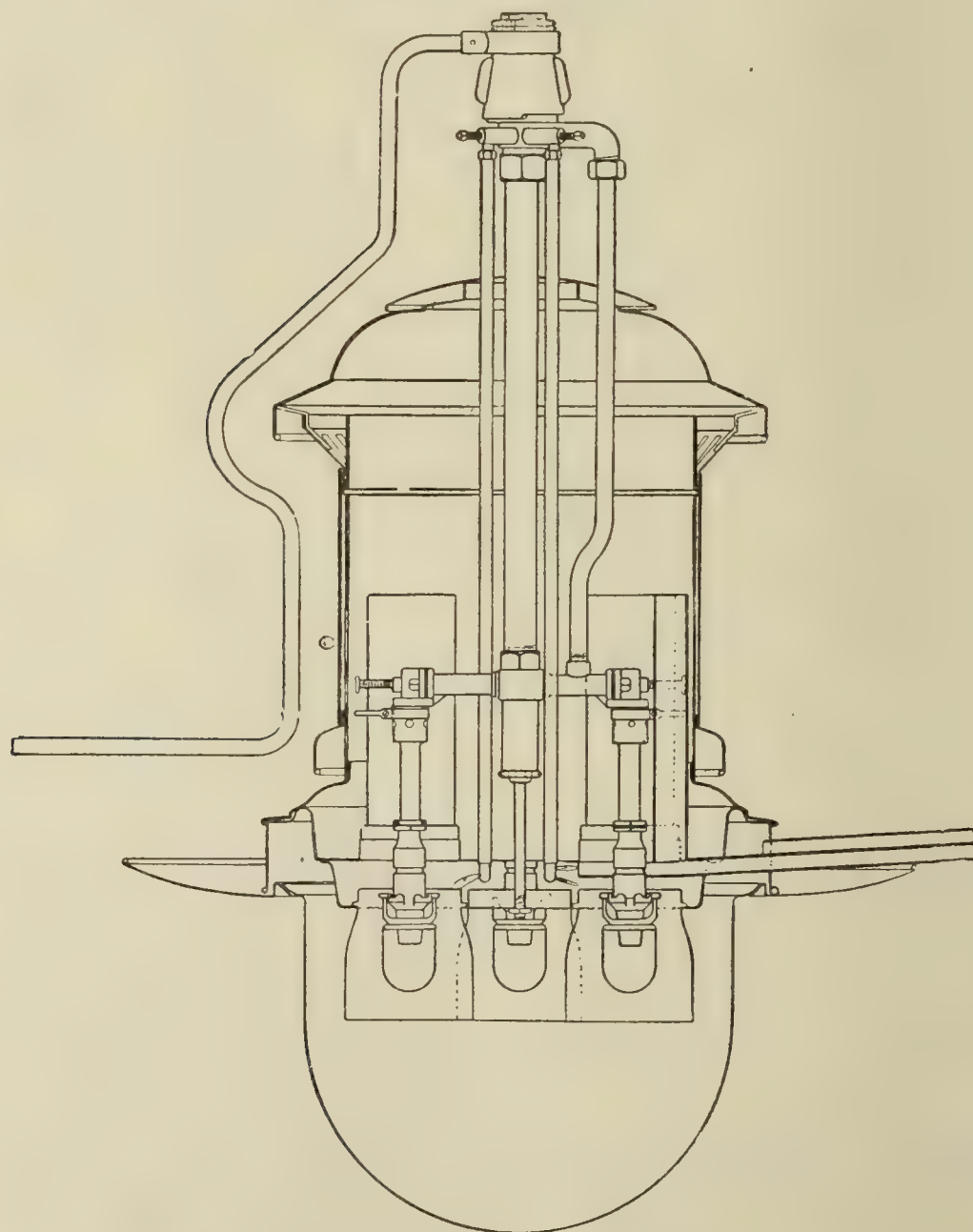


Abb. 99. Dreiflammige Straßenlampe.

Düsen mit unveränderlicher Öffnung pflegt man bei Hängelicht nicht anzuwenden, sondern bedient sich ausschließlich der Regeldüsen. Da die Düsen aber

warm werden, vermeidet man gewöhnlich alle federnden Teile und bewegt den Regelkörper zwangsläufig, wie es bei der Dorndüse von EHRICH und GRAETZ Abb. 97 und 98 durchgeführt ist. Der Regelkörper ist ein keilförmig zugespitzter Dorn *a*, der mit zwei Stiften *b* in die Schrägschlitze *c* eines Gleitstückes *d* faßt. Wird dieses Gleitstück durch die Schraube *e* in wagrechter Richtung bewegt, so zwingt es den Dorn *a*, aufwärts bzw. abwärts zu gleiten und die Öffnung in der Düsenplatte dem Gas mehr oder weniger freizugeben.

Die beschriebenen Brenner sind lediglich für Innenbeleuchtung bestimmt. Für die Beleuchtung im Freien wendet man sie nur in Ausnahmefällen an und zieht es vor, hierfür besondere

Lampen zu bauen, bei denen Gehäuse und Brenner ein Ganzes bilden. Je nach der geforderten Lichtstärke bringt man 1 bis 4 Brenner in einem Gehäuse unter und gelangt auf diese Weise zu Lichtstärken von 100 bis 2000 HK. Eine einfache Lampe für 300 HK, Bauart EHRICH und GRAETZ, ist in Abb. 99 mit geöffnetem Gehäuse wiedergegeben. Das emaillierte Eisenblechgehäuse besteht aus einem gradwandigen Mantel, der sich unten bedeutend erweitert und einen abklappbaren Schirm trägt. In die Erweiterung ist innen ein flacher Kasten mit Ausschnitten zum Einhängen der Gläser eingesetzt, und auf diesem erheben sich, gegen die Ausschnitte versetzt,

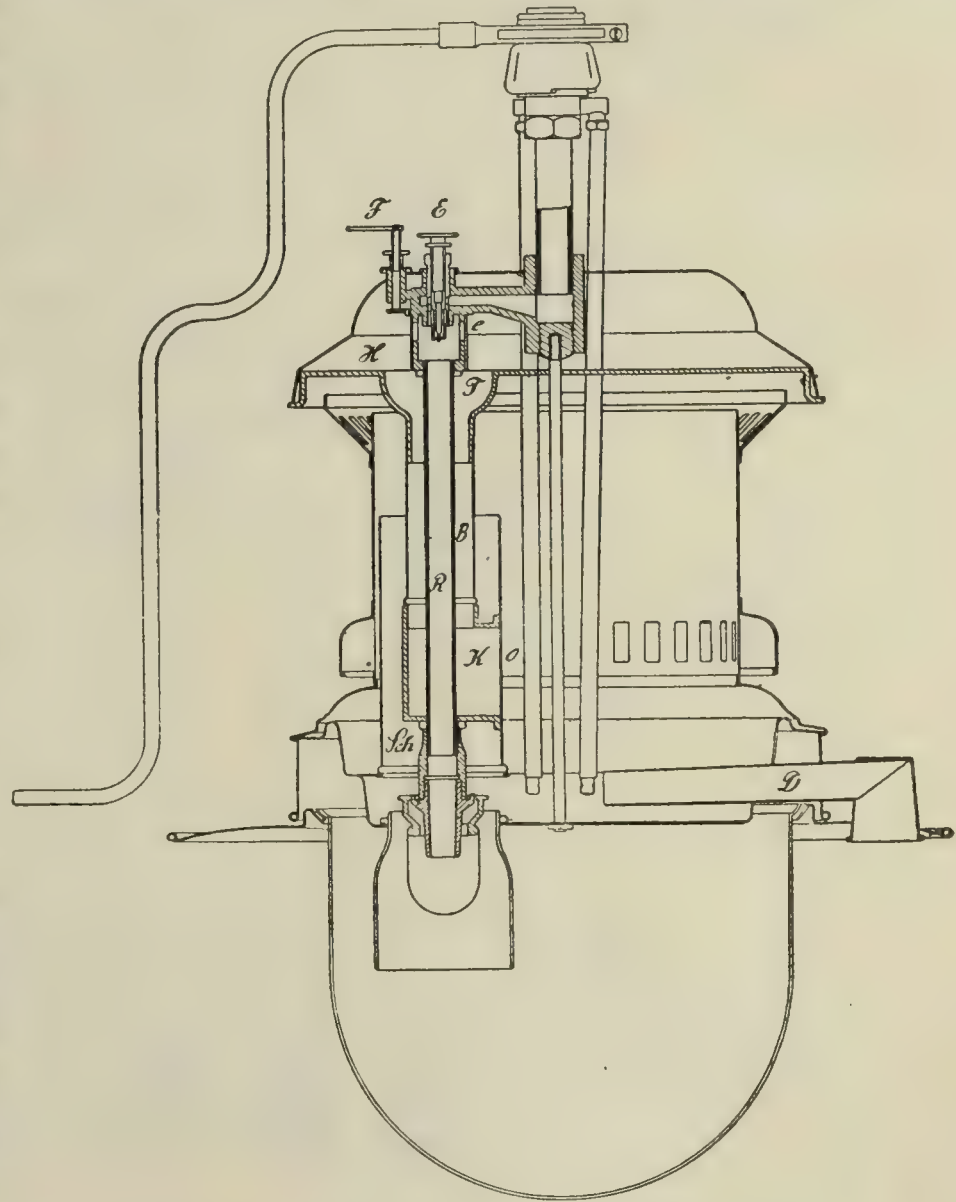


Abb. 100. Niederdruckstarklichtlampe für 600 HK.

drei Schornsteine, die bis zur Gehäusemitte reichen. Als Abdeckung des Gehäuses dient eine gewölbte Haube. Sie überragt den Lampenmantel, trägt aber an ihrer Unterkante einen geschlitzten, trichterförmigen Rand, der den Mantel fest umfaßt. Der Mantel besitzt an drei Stellen Ausschnitte, durch die man zu den Brennern gelangen kann. Diese Ausschnitte sind jedoch durch einen zweiten, drehbaren Mantel verdeckt, der nur einen Ausschnitt hat. Durch Einstellen dieses Ausschnittes auf einen der darunter befindlichen ist die Bedienung der Brennerregelungen möglich. Das Gasrohr führt von oben durch die Haube in das Gehäuse hinab und teilt sich in drei Arme, deren jeder einen Brenner mit Regeldüse und Luftregelung trägt. Die Brenner sind in die Decke des Lampen-

kastens dicht eingesetzt und ragen frei aus den Ausschnitten für die Einhängegläser heraus. Den unteren Abschluß der Lampe bildet eine große, halbkugelige Glas-

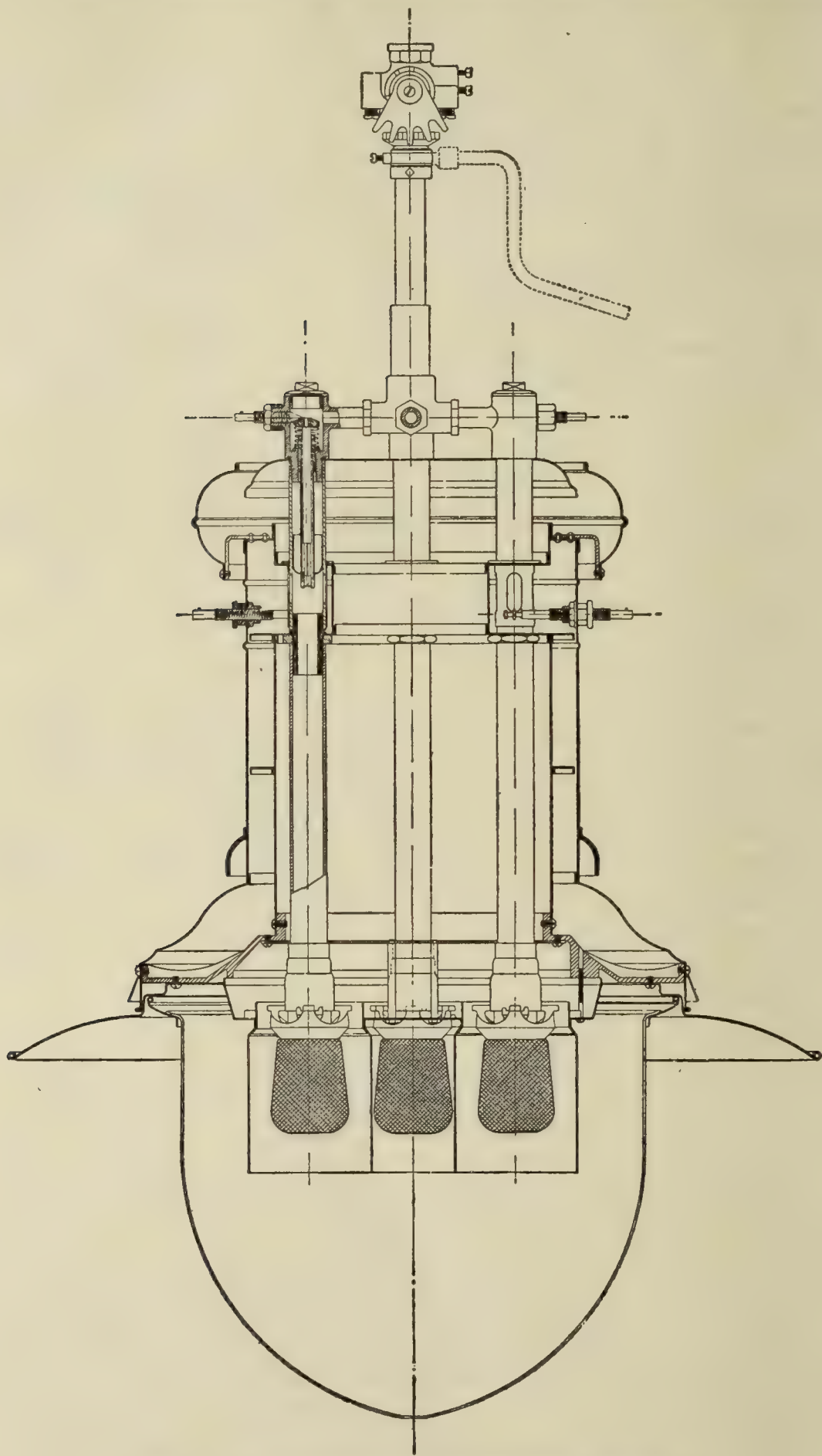


Abb. 101. Niederdruckstarklichtlampe für 1500 HK.

glocke, die in den Reflektor eingehängt ist. Die Verbrennungsluft tritt durch die an der Unterkante des Mantels sichtbare, unten offene Wulst ins Gehäuse ein. Ein

Teil von ihr wird als Erstluft in die Brenner eingesaugt, der Rest tritt durch Löcher oberhalb des Lampenkastens in die Glocke ein und strömt als Zweitluft zu den Flammen. Die Rauchgase steigen durch die Einhängedgläser in den Lampenkasten auf, werden von den Schornsteinen oben ins Gehäuse geführt und fließen durch den geschlitzten, trichterförmigen unteren Rand der Haube ins Freie.

Will man höhere Lichtstärken als 100 *HK* für den Brenner erzielen, so muß neben entsprechender Vergrößerung der Brenner eine Vorrichtung zum Vorwärmen der Verbrennungsluft angebracht werden. Auf diesem Wege kommt man zu den Niederdruckstarklichtlampen, deren eine, für 600 *HK* bestimmt, in Abb. 100 dargestellt ist (Bauart EHRICH und GRAETZ). Die Lampe ist ebenfalls mit drei

Brennern ausgerüstet, doch zeigt die Abbildung nur einen von ihnen.

Die Brenner sind der besseren Wirkung wegen bedeutend länger als bei der bereits beschriebenen

Lampe. Ihre Düsen E liegen in der Dachhaube und sind von oben her zugänglich, ebenso die Luft-

regelung F . Das Brennerrohr R ist inmitten des Schornsteins Sch hinunter und durch den Lampen-

kasten hindurchgeführt, so daß das
Einhängeglas eine Fortsetzung des
Schornsteins bildet. Doch ist das

Brennerrohr durch ein zweites weiteres Rohr *B* vor der unmittelbaren Berührung mit den Rauch-

gasen geschützt. Dieses Rohr B steht durch den Kasten K und die Öffnung O mit dem Gehäuse-

innern in Verbindung und leitet aus letzterem heiße Luft durch den Trichter T in die Haube H , die

durch einen Boden gegen das Gehäuse und damit gegen die Rauchgase abgedichtet ist. Die be-

Als letztes Beispiel sei noch

art EHRICH und GRAETZ), Abb. 101 Brennerrohre, deren Düsen vom D mung auf andere Weise bewirkt I

mantel mit Zwischenraum ausgebildete Böden mit versetzten Aussparungen geteilt. Die durch die untere W

wärmt sich an dem heißen Innenraum
regelbar in die Brenner ein. Die
600 1000 1500 und 2000 HK an

1 HK-Stunde.

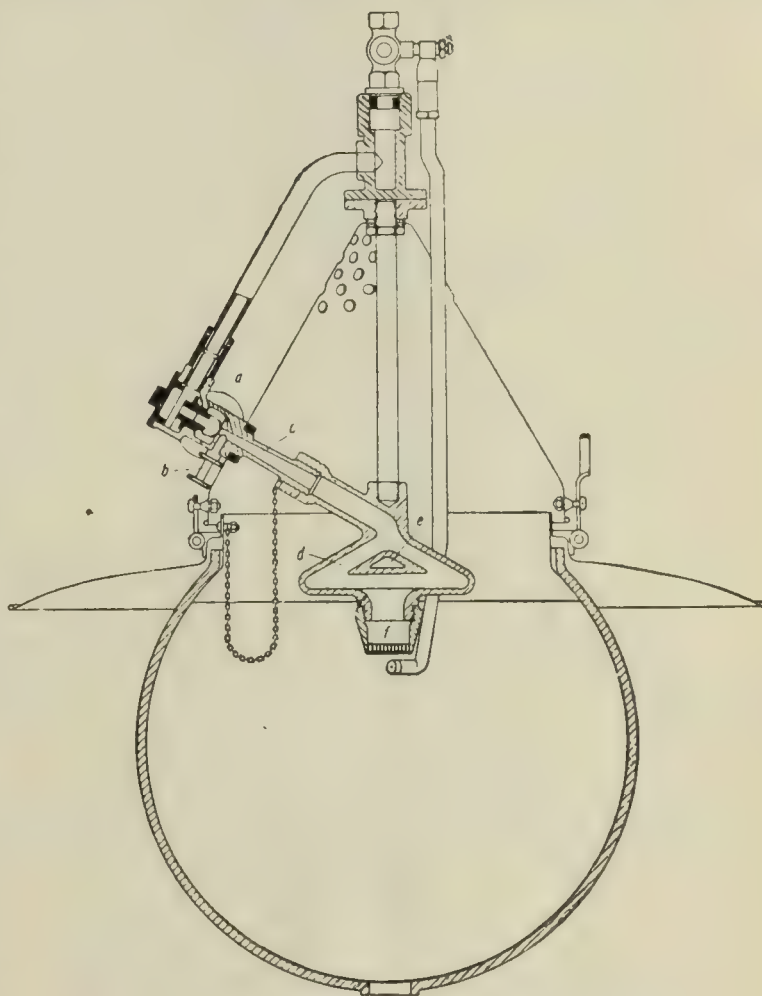


Abb. 102. Preßgaslampe für Innenbeleuchtung.

Rauchgase abgedichtet ist. Die bei e in die Brenner eintretende Luft hat daher schon eine ziemlich hohe Temperatur, und infolgedessen sind die Flammen heißer als bei gewöhnlichen Hängelichtlampen.

Als letztes Beispiel sei noch eine 1500kerzige Lampe mit vier Brennern (Bauart EHRICH und GRAETZ), Abb. 101, vorgeführt. Auch bei ihr sehen wir die langen Brennerrohre, deren Düsen vom Dach aus zugänglich sind. Doch ist die Vorwär-

mung auf andere Weise bewirkt. Der zylindrische Teil des Gehäuses ist als Doppelmantel mit Zwischenraum ausgebildet, und dieser Zwischenraum ist durch wagrechte Böden mit versetzten Aussparungen in mehrere übereinander liegende Kammern

geteilt. Die durch die untere Wulst eintretende Luft steigt in den Kammern auf, wärmt sich an dem heißen Innenmantel vor und tritt noch unterhalb der Haube regelbar in die Brenner ein. Die Starklichtlampen werden in vier Größen, zu

600, 1000, 1500 und 2000 *HK* angefertigt und gebrauchen 0,6 bis 0,7 l Gas für 1 *HK*-Stunde.

Hochdrucklicht. Das Hängelicht eignet sich vorzüglich dazu, mit Preßgas oder Preßluft betrieben zu werden, und liefert in dieser Form sowohl die wirtschaftlichsten als auch die lichtstärksten Gaslampen. Die Hochdruckbrenner ähneln naturgemäß den Niederdruckbrennern in vielen Beziehungen und werden wie sie mit Vorwärmvorrichtungen ausgestattet. Ihre kennzeichnende Abweichung vom Niederdruckbrenner besteht darin, daß der Brennerkopf (abgesehen von den kleinsten

Brennern zu 100 *HK* und weniger) nicht offen, sondern mit einer Siebplatte bedeckt ist und daß der Glühkörper den Brennerkopf fest umschließt, die Flammengase also durch das Glühkörpergewebe ins Freie treten müssen. Im übrigen sind die Hochdruckbrenner aus stärkerem Material gearbeitet, da sie höheren Temperaturen standhalten müssen, und sind sorgfältiger ausgeführt, weil sie bezüglich der Regelung recht empfindlich sind.

Eine kleine Preßgaslampe für Innenbeleuchtung in Fabriken (A.-G. FÜR SELASBELEUCHTUNG, Berlin) gibt Abb. 102 wieder. Düse *a*, Luftregelung *b* und Injektor *c* liegen seitlich, das Brennerrohr ist schräg eingeführt und mündet in eine linsenförmige Erweiterung *d*. Das abströmende Luftgasgemisch wird in dieser Kapsel *d* durch einen Einsatz *e* an die Wände gedrückt und auf diese Weise stark vorgewärmt, da die Kapsel unmittelbar über der Flamme liegt. Der Brennerkopf *f* besteht aus Messing und ist auf den unteren

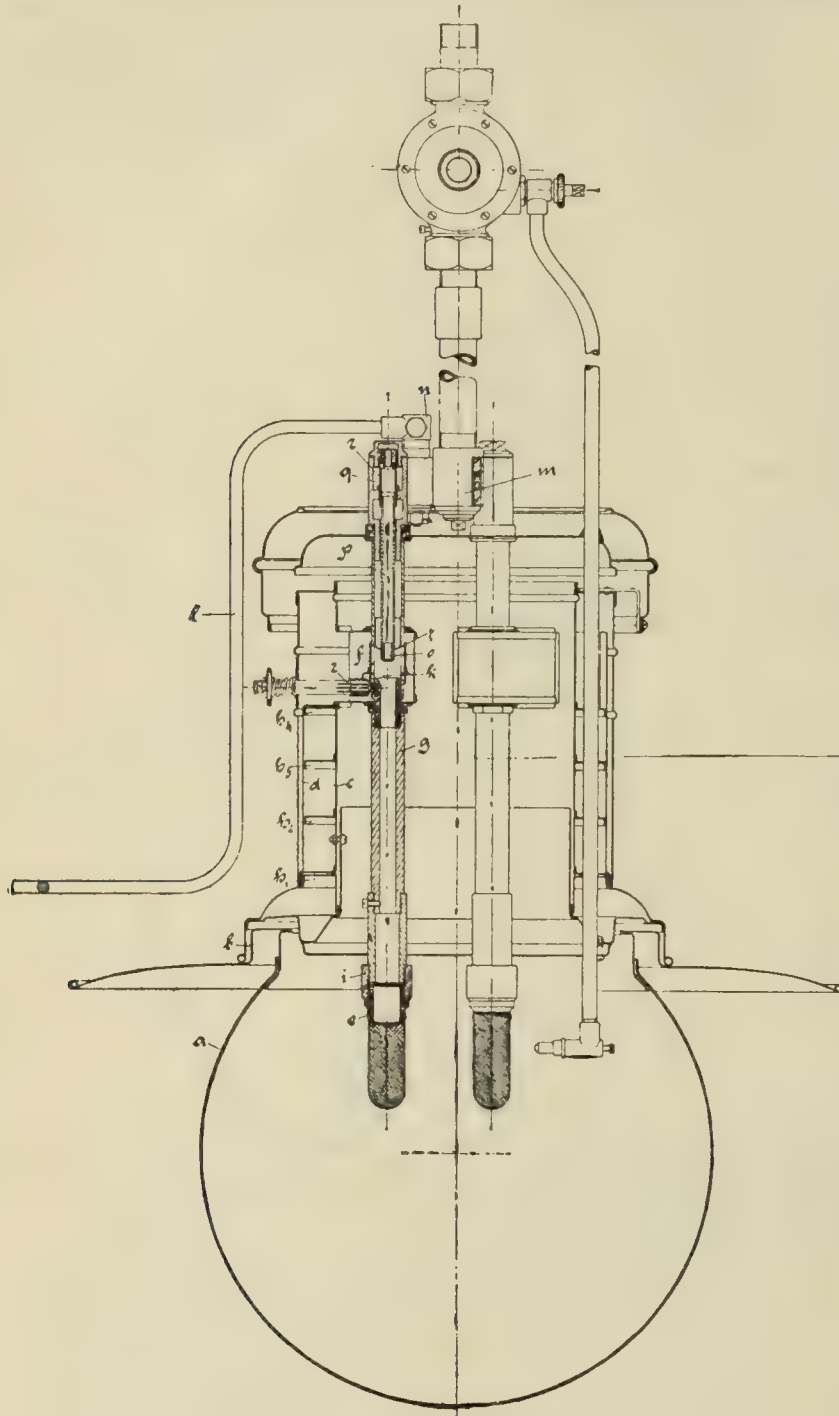


Abb. 103. Dreiflammige Straßenlampe zu 2000 *HK*.

Kapselstutzen aufgeschraubt. Als Glühkörperträger dient ein trichterförmiger Blechhalter, der den Brennerkopf dicht umfaßt und sich an ihm mittels Bajonettverschlusses hält. Lampen dieser Art werden nur einflammig und für Innenbeleuchtung angewandt. Sie liefern je nach ihrer Größe 25 bis 1000 *HK* und verbrauchen 0,5 bis 0,6 *l* Gas für 1 *HK*-Stunde.

Die Straßenlampen weichen in ihrer Bauart wesentlich von der beschriebenen ab. Das sehen wir an Abb. 103, die die neueste dreiflammige Lampe von 2000 *HK* Lichtstärke (EHRICH und GRAETZ, Berlin) darstellt. Die Düsen *o* werden vom Dach

her in die Brenner eingelassen und haben so lange Röhren p , daß der Injektor k bereits im zylindrischen Lampenteil liegt. Die Brennerrohre g sind nach unten ab-satzweise erweitert und enden in Siebköpfe e aus Carborund, auf die die Glüh-körper unmittelbar aufgebunden sind. Der Lampenmantel ist doppelwandig und durch wagrechte, mit versetzten Öffnungen versehene Böden h_1 bis h_4 in mehrere Kammern geteilt, ähnlich wie wir es bereits bei der Niederdruckstarklichtlampe, Abb. 101, S. 224, kennen lernten. Die Verbrennungsluft tritt durch den gelochten Schirm-ring b ein, fällt zum Teil

in die Glocke a ab und gelangt hier als Zweit-luft zu den Flammen. Der andere Teil durch-

zieht die Kammern von h_1 bis h_4 , wärmt sich an dem Schornstein c vor und tritt bei f in die Brenner ein. Als Luft-regelung dient ein ge-lochter Ring t , der von außen her mittels des Zahntriebs z gedreht wird. Die Rauchgase steigen im Schornstein auf, umspülen die Bren-nerrohre und fließen durch die Dachhaube ab.

Um zu verhindern, daß außer dem Rauchgase überflüssige Luftmengen den Schornstein durch-fließen und kühlend wirken, ist der Schorn-stein-eingang dicht über den Brennerköpfen durch einen dreieckigen Blech-einsatz eingengt. Diese Lampen stellen zurzeit den letzten Fortschritt auf dem Gebiete der Gasbeleuchtung dar. Sie werden für Lichtstärken von 1000 bis 4000 HK angefertigt und verbrauchen für 1 HK -Stunde 0,4 bis 0,5 l Gas.

Es ist nicht erforderlich, die beschriebenen Lampen mit reinem Gas zu be-treiben. Man kann dafür auch gepreßte Gemische von Gas und Luft im Verhältnis 1:1 anwenden, muß dann aber die Düsen weiter aufbohren. In dieser weiteren Bohrung liegt der Vorteil solcher Gemische, der Selasgemische, die bereits an anderer Stelle (S. 214) beschrieben sind.

Um statt des Preßgases Preßluft anwenden zu können, muß man die Lampen entsprechend ändern. Die Düse läßt in diesem Fall Preßluft ausströmen und letztere

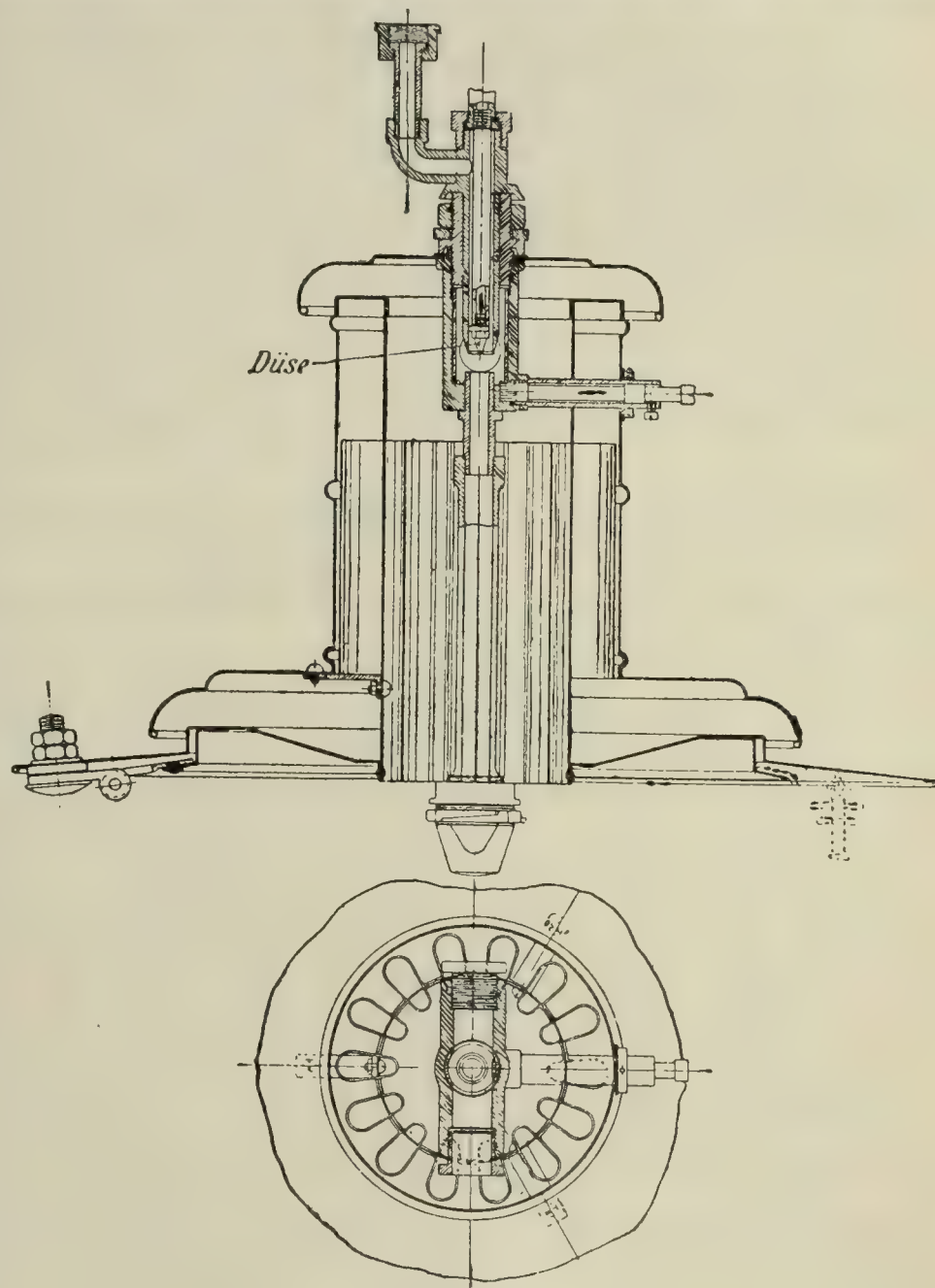


Abb. 104. Preßluftlampe.

Es ist nicht erforderlich, die beschriebenen Lampen mit reinem Gas zu be-treiben. Man kann dafür auch gepreßte Gemische von Gas und Luft im Verhältnis 1:1 anwenden, muß dann aber die Düsen weiter aufbohren. In dieser weiteren Bohrung liegt der Vorteil solcher Gemische, der Selasgemische, die bereits an anderer Stelle (S. 214) beschrieben sind.

Um statt des Preßgases Preßluft anwenden zu können, muß man die Lampen entsprechend ändern. Die Düse läßt in diesem Fall Preßluft ausströmen und letztere

saugt das Niederdruckgas und weitere Luftmengen an. Eine solche Lampe (AUER-GESELLSCHAFT, Berlin) zeigt Abb. 104. Die Preßluftdüse ist in den Gaskanal derart zentral eingesetzt, daß der Strahl des Gasluftgemisches in den Injektor eintritt und noch Luft durch die regelbaren Luftlöcher mitreißt. Bei dieser Lampe wird die Verbrennungsluft durch einen gewellten Innenschornstein vorgewärmt, dessen Querschnitt in der Abb. ebenfalls dargestellt ist. Die Lichtausbeute dieser Lampen kommt der gewöhnlicher Preßgaslampen nahezu gleich.

Lichtverteilung. Die Anordnung des Hängelichts im Raum bedingt es, daß das Licht vorwiegend unterhalb der Wagrechten ausgestrahlt wird, und darin liegt die Stärke dieser Lichtart. Brauchen wir doch für die Zwecke der praktischen Beleuchtung gerade das nach unten ausgestrahlte Licht, weil unsere Arbeitsfläche fast stets wagrecht unter der Lichtquelle liegt. Während wir jedoch beim Stehlicht feststellen konnten, daß die Lichtverteilung im Raum beim Niederdruck- und Hochdrucklicht nahezu die gleiche ist, trifft dasselbe für Hängelicht keineswegs zu. Um die hier herrschenden Verhältnisse zu zeigen, habe ich die Polarkurven des Auer-C-Brenners und dreier verschiedener Hängelichtbrenner in Abb. 105 vereinigt und die zugehörigen Werte in der folgenden Zahlentafel aufgeführt.

Lichtverteilung des Auer-C-Brenners und verschiedener Hängelichtbrenner.

Winkel	Lichtstärke				Zwischen den Winkeln	Lichtverteilung				
	Auer-C-Brenner 1.	Hängelichtbrenner				Auer-C-Brenner 1.	Hängelichtbrenner			
		Graetzin 2.	Starklicht 3.	Preßgas 4.			Graetzin 2.	Starklicht 3.	Preßgas 4.	
Untere Halbkugelfläche										
0	0,4	90,7	69,1	34,9	0 und 10	0,0	2,9	2,3	1,3	
10	1,1	97,3	80,7	50,4	10 " 20	0,4	9,2	7,8	5,2	
20	7,4	105,3	92,0	63,9	20 " 30	3,1	15,8	13,9	10,3	
30	32,8	108,7	96,8	76,1	30 " 40	8,3	21,9	19,9	16,3	
40	49,8	110,5	102,6	86,6	40 " 50	14,1	27,2	25,7	22,3	
50	60,6	110,5	105,8	95,0	50 " 60	19,8	31,7	30,2	27,9	
60	77,7	111,7	105,8	100,4	60 " 70	26,5	35,0	33,5	32,5	
70	90,1	109,5	105,8	105,0	70 " 80	31,0	35,9	35,4	35,9	
80	94,3	103,7	104,1	108,0	80 " 90	33,7	35,4	35,4	36,1	
90	100,0	100,0	100,0	100,0						
Summe						136,9	215,0	204,1	187,8	
Obere Halbkugelfläche										
100	96,5	93,4		94,1	90 und 100	34,1	33,6			
110	94,3	85,4		80,7	100 " 110	32,1	30,1			
120	85,2	77,7		66,8	110 " 120	28,4	25,8			
130	80,4	61,9			120 " 130	23,7	19,9			
140	65,4	34,5			130 " 140	18,1	12,4			
150	55,3	7,4			140 " 150	12,1	4,2			
160	44,5	1,8			150 " 160	7,3	0,7			
170	28,3	1,6			160 " 170	3,3	0,2			
180	23,2	0,0			170 " 180	0,8	0,0			
Summe						159,9	126,9			
Mittlere Lichtstärke in Pro- zenten der bezüglichen wag- rechten Lichtstärke						74,2 68,5 80,0	85,5 107,5 63,5	102,05	93,9	
						halbräumliche	räumliche			
						"	untere obere			

Die Spaltenzahlen 1 bis 4 gelten für die Polarkurven 1 bis 4 und beziehen sich auf folgende Brenner:

1. Auer-C-Brenner mit Zylinder, Abb. 83, S. 211,
2. Graetzinbrenner von 100 HK mit Einhängenzylinder und Klarglaskugel, Abb. 93, S. 219,
3. Niederdruckstarklichtbrenner von 300 HK, Abb. 95, S. 220 mit Einhängenzylinder und Klarglaskugel,
4. Preßgasbrenner von 25 HK ohne Glasumhüllung.

Bei den Brennern 3 und 4 sind die über dem Glühkörper liegenden Teile so breit, daß der größte Teil des Lichts nach oben abgeblendet wird, aus diesem Grunde fehlen die bezüglichen Zahlen der oberen Halbkugel.

Da keiner der Brenner mit einem zerstreuernden Beleuchtungsglas oder lichtsammelnden Schirm versehen war, stellen die Kurven die wirkliche Lichtverteilung der Glühkörper dar und können unmittelbar miteinander verglichen werden. Man erkennt als erstes die bedeutende Überlegenheit des Hängelichts über das Stehlicht für die Zwecke der praktischen Beleuchtung. Nimmt man die Lichtstärke der vier Brenner in der Wagrechten gleich groß, nämlich zu 100, an und vergleicht die unterhalb der Wagrechten ausgesandten Lichtmengen miteinander, so findet man folgende Werte:

	C-Brenner	Graetzin	Hängelichtbrenner	
			Starklicht	Preßgas
Gesamtlichtmenge	136,9	215,0	204,1	187,8
mehr als der } im ganzen	—	78,1	67,2	50,9
Auerbrenner } in Prozent	—	57,0	49,0	37,2

Daraus ergibt sich als wichtigstes, daß man die Hängelichtbrenner benutzen kann, ohne sie mit lichtzerstreuernden Gläsern oder lichtsammelnden Schirmen zu versehen, was beim Auerbrenner nicht der Fall ist. Vergleicht man nun die Hängelichtbrenner unter sich, so findet man recht erhebliche Unterschiede. Der Graetzinbrenner mit seinem fast halbkugeligen Glühkörper sendet sein Licht hauptsächlich zwischen 90 und 30° aus und leuchtet auch senkrecht nach unten noch recht kräftig. Bei dem weit längeren, aber unten ebenfalls halbkugeligen aufgeblasenen Glühkörper des Starklichtbrenners reicht die Zone der stärksten Strahlung nur von 90 bis 50°, und die Lichtstärke sinkt senkrecht nach unten auf 69,1%. Der zylindrische, verhältnismäßig lange Preßgasglühkörper strahlt dagegen nur zwischen 90 und 70° sehr stark, dann fällt seine Lichtstärke schnell und erreicht bei 0° nur noch 34,9%, das ist etwa die Hälfte der entsprechenden Lichtstärke des Starklichtbrenners und ein Drittel der des Graetzinbrenners. Die Lichtverteilung des Preßgasbrenners ist die günstigste; denn da die senkrechte Entfernung zwischen Arbeitsfläche und Lichtquelle die kürzeste ist und die Beleuchtung umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung und proportional dem Cosinus des Einfallswinkels ist, braucht das senkrecht nach unten gestrahlte Licht nicht so stark zu sein, wie das nahe der Wagrechten ausgestrahlte. Mit anderen Worten: Die gutbeleuchtete Fläche ist beim Preßgasbrenner gleichmäßiger beleuchtet und größer als bei Niederdruckhängebrennern.

Beleuchtungsgläser und Lampenschirme. Aus den vorstehenden Ausführungen geht hervor, daß die Beleuchtungsgläser beim Hängelicht nicht annähernd die große Bedeutung wie beim Stehlicht haben, weil die Lichtverteilung

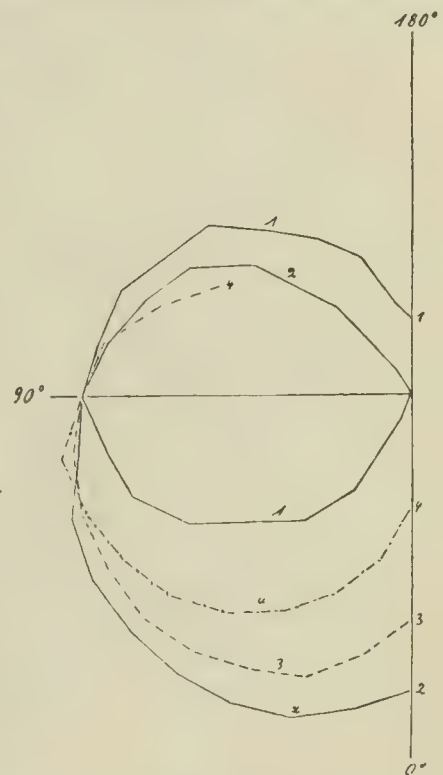


Abb. 105.
Polarkurven verschiedener
Hängelichtbrenner.

schon ohne sie sehr günstig ist. Sie haben daher je nach ihrer Beschaffenheit vorwiegend den Zweck, zierend zu wirken oder das Licht zu dämpfen. Sind die Brenner mit Einhängezylindern ausgerüstet, so können als Beleuchtungsgläser nur Kugeln in Frage. Sie werden entweder aus Milchglas oder aus Klarglas gefertigt. Im letzteren Fall kann man die Oberfläche matt blasen (Mattglas), anätzen (seidenmattes Glas), mit eingätzten Figuren versehen oder uneben gestalten. Auch Holophangläser kommen vor, haben jedoch eine sehr geringe Wirkung. Außer dem Milchglas wird häufig ganz schwach getrübbtes, sog. Opalinglas, angewandt, das man nicht selten noch mit seidenmatter Innenfläche verseht. Welchen Einfluß

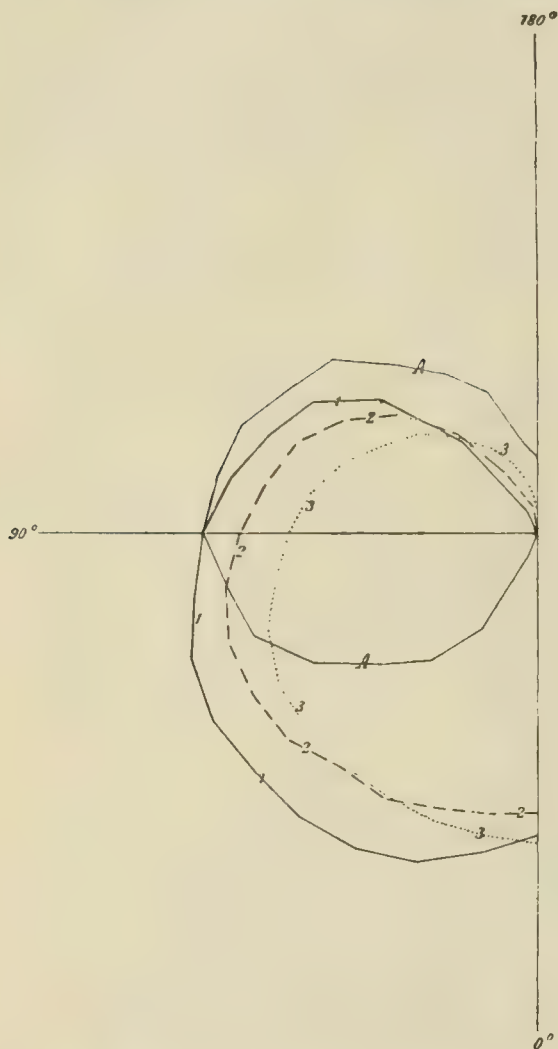


Abb. 106. Polarkurven des Graetzinbrenners mit Kugeln aus verschiedenem Glas.

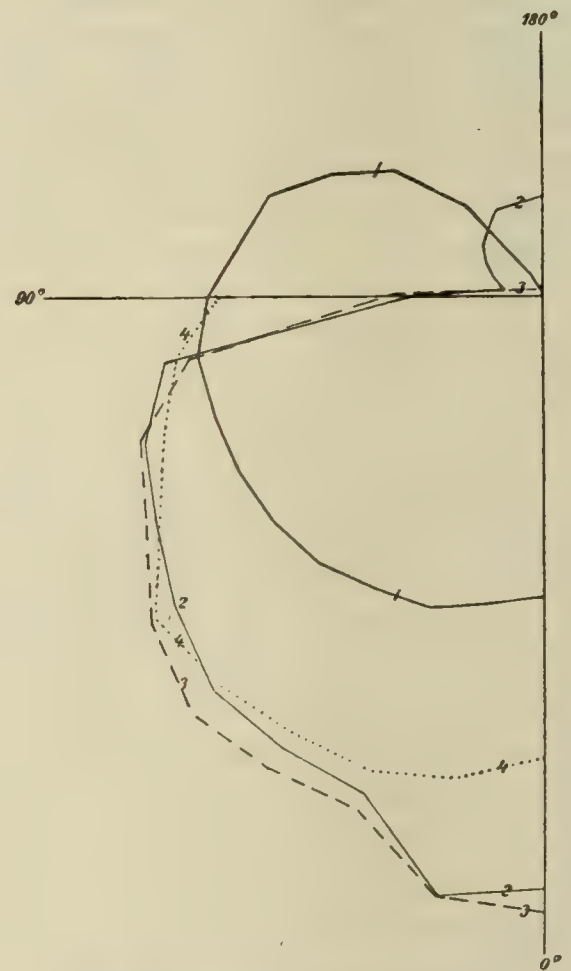


Abb. 107. Polarkurven des Graetzinbrenners mit verschiedenen Schirmen.

die Glasarten auf das Hängelicht haben, zeigt Abb. 106, die die Polarkurven folgender Anordnungen wiedergibt.

- A. Nackter Auer-C-Brenner,
- 1. Graetzinbrenner mit Klarglaskugel,
- 2. derselbe mit seidenmatter Kugel,
- 3. derselbe mit Milchglaskugel.

Man sieht, daß die Lichtverteilung der Anordnungen 2 und 3 nur wenig von der unter 1 abweicht, die Wirkung besteht vorwiegend in einer Lichtabsorption in fast allen Richtungen. Nur die Milchglaskugel (3) verzieht die Kurve ein wenig nach unten zu, ähnlich wie beim Stehlicht. Die Lichtabsorption beträgt, auf die Klarglaskugel bezogen, 10,6% für die seidenmatte und 19,6% für die Milchglaskugel. Sie verteilt sich auf beide Kugelhälften fast zu gleichen Teilen.

Ziergläser in Blütenform können nur zusammen mit der Lochbirne angewandt werden. Man führt sie meist in Klarglas mit gepreßtem oder geätztem Muster aus.

Sie verziehen die Polarkurven ein wenig nach unten hin, haben jedoch beleuchtungstechnisch nur geringen Wert.

An Lampenschirmen bedient man sich für die Innenbeleuchtung solcher aus Milchglas, Überfangglas und emailliertem Eisenblech, bei den Außenlampen kommen nur die letzteren zur Anwendung. Sie üben jedoch beim Hängelicht ebenfalls keinen so großen Einfluß wie beim Stehlicht aus. Das sehen wir aus Abb. 107, in der die Polarkurven eines Graetzinbrenners mit Lochbirne und folgender Ausrüstung vereinigt sind:

1. Lochbirne allein,
2. dieselbe mit Milchglasschirm, 26 cm Durchm.,
3. " " grünem Überfangschirm, 26 cm Durchm.,
4. " " Blechschirm, 24,5 cm Durchm.

Alle Schirme waren kegelförmig, die Glasschirme hatten 5 cm, der Blechschirm 2,5 cm Tiefe. Der Lichtgewinn unterhalb der Wagrechten betrug, auf den nur mit Lochbirne versehenen Brenner bezogen:

- beim Milchglasschirm 25,6 % ,
 „ Überfangschirm 28,8 % ,
 „ Blechschirm 27,2 % .

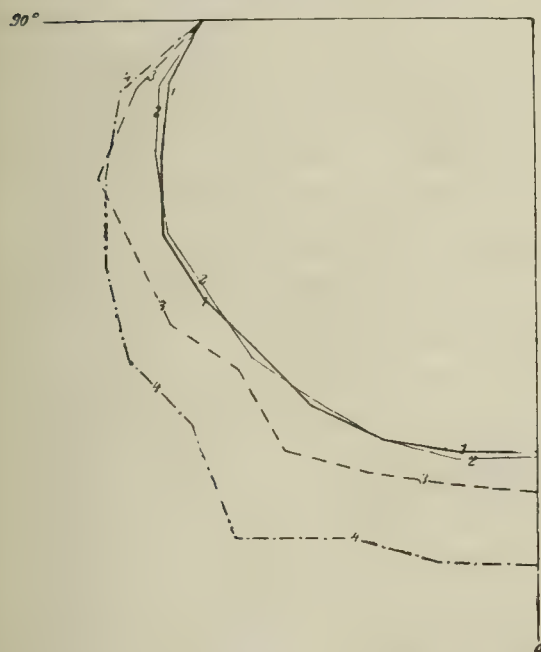


Abb. 108. Polarkurven verschiedener Straßenlampen.

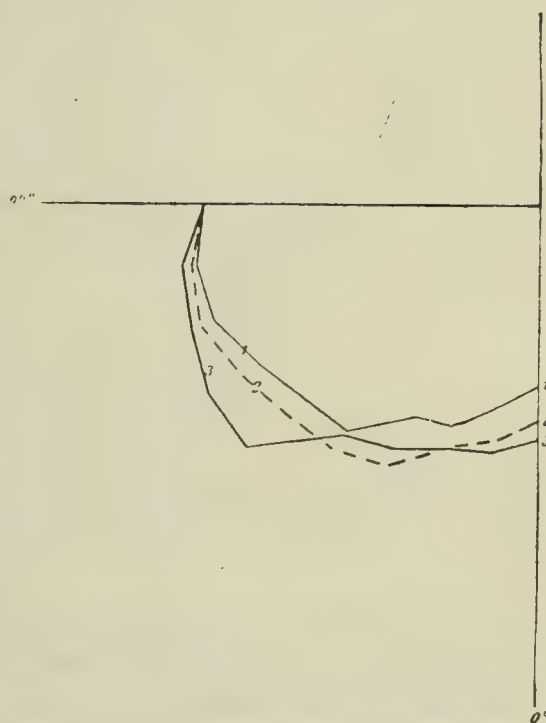


Abb. 109. Polarkurven ein- und zweiflammiger Preßgaslampen.

Beim Stehlicht war dagegen ein Gewinn von 36,6 bzw. 45,8 % festgestellt worden, also fast das Doppelte:

Außenlampen werden stets mit emaillierten Eisenblechschirmen und gewöhnlich mit Klarglasglocken ausgerüstet. Der Schirm wirkt bei ihnen umso stärker, je näher ihm die Glühkörper liegen. Aus diesem Grunde wächst sein Einfluß mit der Glühkörperzahl, das zeigt Abb. 108, in der die Polarkurven

- 1 für eine einflammige Niederdrucklampe,
- 2 " " zweiflammige "
- 3 " " dreiflammige "
- 4 " " vierflammige "

u. zw. stets auf die gleich 100 gesetzte, wagrechte Lichtstärke bezogen, dargestellt sind. Die mittlere untere halbräumliche Lichtstärke beträgt für 1 = 124,1 %, für 2 = 124,4 %, für 3 = 135,1 % und für 4 = 147,1 % der wagrechten Lichtstärke. Bei dreiflammigen Lampen verstärkt ein konvexer Schirm die Lichtwirkung um 10–11,

darf sich die Bewegung der Verdichtungsorgane nicht am Gasdruck bemerklich machen, denn selbst geringe Druckschwankungen bringen das Hochdrucklicht zum Zucken. Aus diesem Grunde müssen die Verdichtungsrichtungen recht gleichmäßig arbeiten und mit guten Reglern versehen sein.

Im Anfang der Hochdruckbeleuchtung, also um die Jahrhundertwende, bediente man sich der Wasserstrahlgebläse zum Verdichten des Gases und gab jeder einzelnen Lampe ihren Verdichter bei. Hierher gehören die heute vergessenen Gebläse von LOESER u. a., die im Laternenschaft untergebracht wurden, während ROTHGIESSER bei seinem Hydropreßgaslicht und POPP das Gas in Zentralanlagen durch Wasserkraft verdichteten und es dann ins Rohrnetz einführten. Gelegentlich versuchte man auch die Abhitze der Lampen zur Krafterzeugung auszunutzen. So versah SCOTT-SNELL seine Laterne mit einem Heißluftmotor, der, über dem Brenner liegend und durch ihn geheizt, das Gas verdichten sollte. LUKAS suchte diese Aufgabe in anderer Weise zu lösen. Er ordnete über dem Brenner einen Kranz hintereinander geschalteter Thermoelemente derart an, daß je eine Lötstelle jedes Elements von den Abgasen erhitzt wurde, während die

andere über den Lampenkörper hinausragte und von der Luft gekühlt wurde. Der Thermostrom trieb einen kleinen, unter dem Brenner befindlichen Elektromotor an, der mit einem Gebläse gekuppelt war. Das Gebläse verdichtete Luft und blies sie in den Brenner ein, gleichzeitig das Gas und die Zweitluft injektorartig ansaugend. Als letzte Abart derartiger Lampen tauchte im Jahre 1911 noch eine Lampe auf, bei der Quecksilber durch die Abhitze verdampft wurde. Der Quecksilberdampf strömte in ein Dampfstrahlgebläse, saugte das Gas an, verdichtete es und wurde durch Luftkühlung wieder niedergeschlagen. Das Quecksilber floß dann in den Verdampfer zurück. Alle diese Vorrichtungen sind nur kurze Zeit in Gebrauch gewesen und haben sich teils als zu unwirtschaftlich, teils als nicht betriebssicher erwiesen.

Bereits im Anfang dieses Jahrhunderts ist man aber schon dazu übergegangen für die Erzeugung von Hochdrucklicht die allgemein gebräuchlichen Gasverdichter,

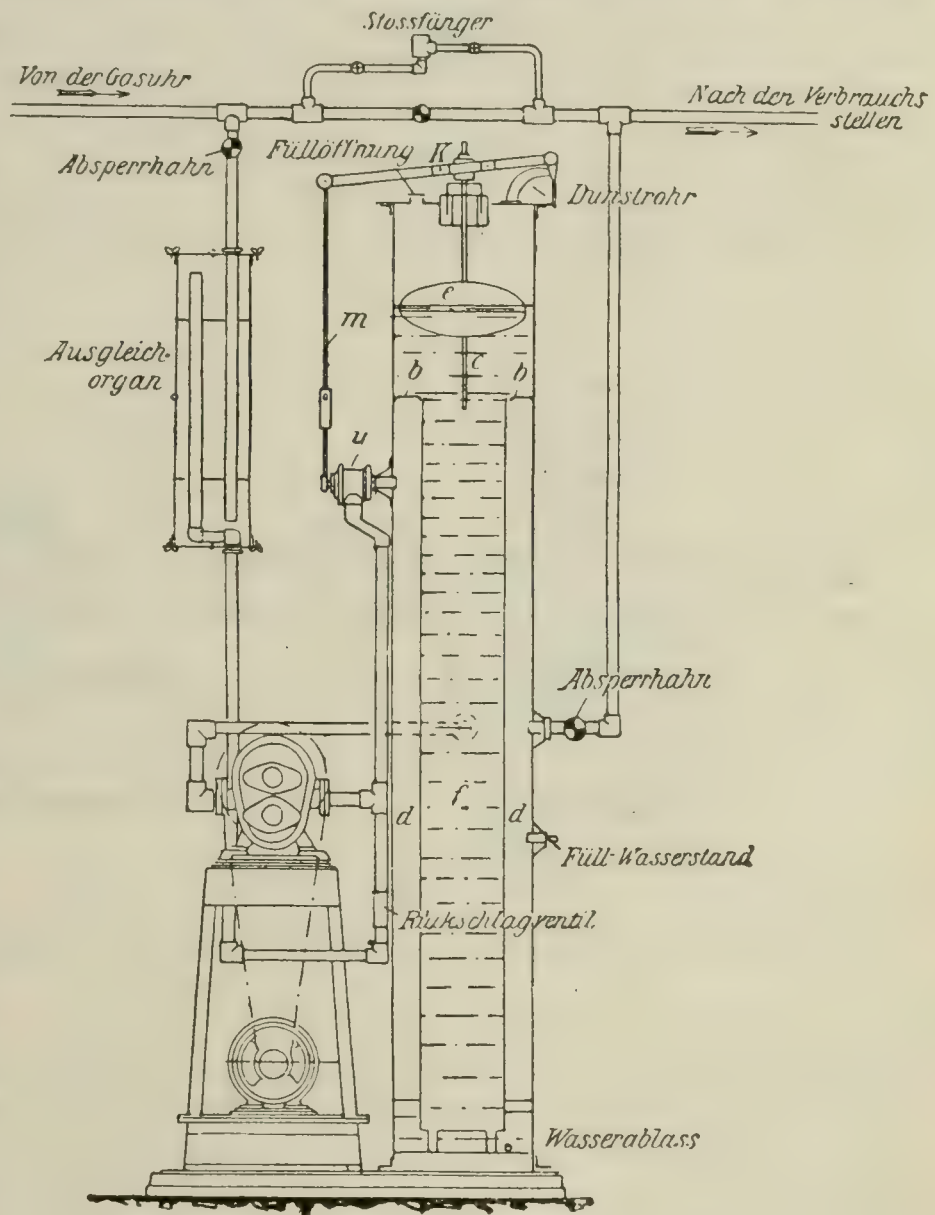


Abb. 111. Millenniumgasverdichter.

Kolbenpumpen, Flügelgassauger, Ventilatoren und Kapselradgebläse, zu benutzen und hat damit gute Erfahrungen gemacht, doch haben im Lauf der Zeit die umlaufenden Gasverdichter die Kolbenpumpen in den Hintergrund gedrängt; nur für sehr große Anlagen werden die letzteren noch angewandt. In allen Fällen legt man besonderen Wert auf die Ausbildung der Druckregler. Eine beliebte Bauart ist der in Abb. 111 dargestellte Millenniumgasverdichter von STEILBERG. Als Verdichtungsorgan dient das links im Bilde sichtbare Kapselradgebläse, dessen Bau als bekannt vorausgesetzt werden darf. Neben ihm steht ein hohes zylindrisches Blechgefäß, das durch den Boden *b* in zwei Teile *c* und *d* geschieden ist. Beide Teile sind durch das fast bis zum Boden reichende Rohr *f* miteinander verbunden. Das Gefäß ist bis zum Füllwasserstand mit Wasser oder Glycerin gefüllt und enthält im oberen Raum *c* einen Schwimmer *e*, der durch den einarmigen Hebel *K* und die Zugstange *m* mit dem Drehschieber *u* verbunden ist. Das Drehschieber-

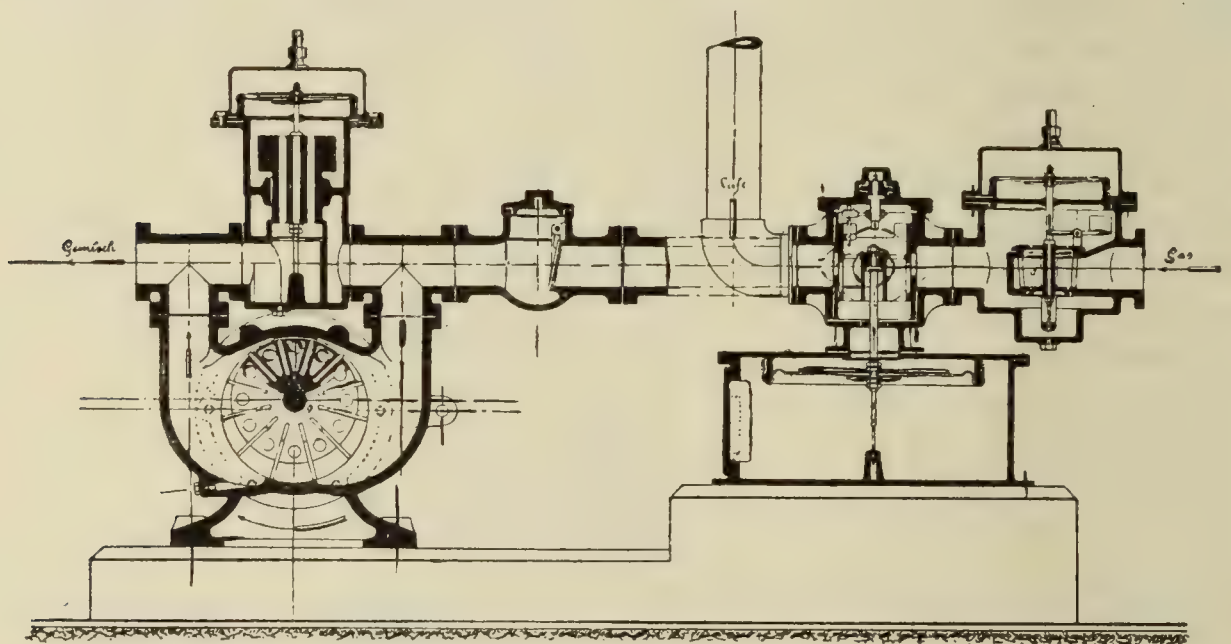


Abb. 112. Selasgasverdichter.

gehäuse verbindet den Druckraum *d* mit der Saugseite des Gebläses. Wird nun an den Verbrauchsstellen weniger Gas entnommen, als das Gebläse liefert, so steigt infolge des erhöhten Gasdrucks die Flüssigkeitssäule in *c*, der Schwimmer *e* wird gehoben und öffnet durch Vermittlung des Gestänges *K m* den Drehschieber *u*, so daß das gepreßte Gas aus *d* nach der Saugseite des Gebläses zurückfließt. Dadurch wird die Wirkung des Gebläses ausgeglichen und einem übermäßigen Druckanstieg vorgebeugt. Die Anwendung von Wasser oder Glycerin als Reglerfüllung macht die Regelung besonders empfindlich.

Um ein stets gleichbleibendes Gemisch von Gas und Luft herzustellen und zu verdichten, baut die A.-G. FÜR SELASBELEUCHTUNG die in Abb. 112 dargestellte Vorrichtung. Die Mischvorrichtung (rechts im Bilde) besteht aus einem stehenden, zylindrischen Gehäuse, in dem sich ein zylindrischer Schieber auf und abbewegen kann. Beide, der Schieber und das Gehäuse, sind mit je drei Öffnungen versehen. Zwei von diesen liegen einander gegenüber und dienen als Einlässe für Luft und Gas, die dritte bildet den Auslaß des Gemisches zum Verdichter. Das Verhältnis von Luft zu Gas wird durch Drehen des Schiebers eingestellt und läßt sich sehr genau regeln. Die Regelung der Saugung geschieht durch die große, unter dem Mischer liegende Ledermembran, die den Schieber betätigt. Damit das Leuchtgas

dem Mischer unter stets gleichem Druck zuströme, wird es durch ein entlastetes Doppelventil, das an einer Ledermembran hängt, in den Gasraum eingelassen, man belastet dabei die Membran derart, daß der Gasdruck ± 0 beträgt. Das Gasluftgemisch wird von dem Verdichter (links im Bilde) angesaugt. In dem Gehäuse dieses Verdichters befindet sich ein an den Seitenwänden des Gehäuses schleifendes Rad auf exzentrischer Achse, das mit zwölf strahlig angeordneten Schlitzen versehen ist. In den Schlitzen ruhen lose, leicht verschiebbare Fiberplatten. Sobald das Rad beginnt, sich zu drehen, schieben sich die Fiberplatten infolge der Fliehkraft bis zum Umfang des Gehäuses heraus und erreichen senkrecht unter der Achse ihre größte Ausladung, dann schieben sie sich wieder zurück und sind senkrecht über der Achse völlig in die Schlitzte hineingedrängt. Durch diese abwechselnde Vergrößerung und Verkleinerung der zwischen den Fiberflügeln befindlichen Räume wird das Gas von der einen zur anderen Seite hinübergeschöpft. Infolge der großen Flügelzahl fließt der Gasstrom dauernd schwankungsfrei. Zur Aufrechterhaltung des gewünschten Gasdrucks bei wechselnder Gasentnahme dient der auf dem Gehäuse angebrachte Umlaufregler. Er enthält ein Durchlaßsperrventil, dessen Sperrkörper an einer Ledermembran hängt. Der Sperrkörper ist der Länge nach durchbohrt, so daß unter der Membran Abgabedruck herrscht. Steigt der Druck über das gewünschte Maß, so hebt sich die Membran und mit ihr der Sperrkörper, und das Gas tritt so lange von der Druckseite zur Saugseite über, bis der gewünschte Abgabedruck wieder erreicht ist. Durch entsprechende Belastung der Membran läßt sich der Abgabedruck innerhalb der Leistungsgrenze der Maschine ändern. Ein etwaiger Rücktritt des verdichteten Gases in den Mischer wird durch die in die Verbindungsleitung eingebaute Rückschlagklappe verhindert. Das Gebläse läßt sich selbstredend auch für die Verdichtung reinen Gases oder reiner Luft anwenden.

Sofern man in den Gebläsen Preßluft erzeugt, ist es unerläßlich, vor die Saugöffnung Filtersäcke zu schalten, damit die Luft staubfrei in den Verdichter gelangt.

Da für das Hochdrucklicht nur verhältnismäßig geringe Drucke in Frage kommen, kann man zur Verteilung des verdichteten Gases die gebräuchlichen Leitungen benutzen, muß jedoch für eine gute Dichtung Sorge tragen.

Die Zünd- und Löschvorrichtungen.

So bedeutend die auf dem Gebiet des Gasglühlichts erzielten Fortschritte sind, wären sie allein doch nicht im stande gewesen, dem Gasglühlicht seine heutige Verbreitung zu schaffen, sofern man noch jetzt darauf angewiesen wäre, einzig und allein mittels eines Streichholzes oder einer Lunte die Brenner zu entzünden. Die Notwendigkeit einer bequemen Zündung des Gases ist schon früh erkannt worden, und bereits lange vor der Einführung des Gasglühlichts hat man sich mit dieser Frage beschäftigt. Im Lauf der Zeit sind nun so viele Vorschläge zum genannten Zweck gemacht und größtenteils ausgeführt worden, daß im Rahmen dieser Arbeit nicht annähernd alle erwähnt werden können. Es sollen daher nur die Grundzüge und die wichtigsten heute gebräuchlichen Bauarten besprochen werden.

Die Betätigung der Gasbrenner geschieht in zwei Stufen, die erste ist die Bewegung des Absperrorgans, die zweite die Entzündung des Gasstroms. In den aller-einfachsten Fällen führt man beide Vorgänge mit der Hand aus und begnügt sich damit, das Streichholz zu sparen. Die hierbei gebrauchten Vorrichtungen werden als Gasanzünder bezeichnet. Als nächste Stufe ist die Zündart anzusehen, bei der

man das Sperrorgan von Hand bewegt, die Zündung aber selbsttätig verlaufen läßt. Zu dieser Gruppe gehören die Kleinsteller und Selbstzünder. Den Übergang zu den Fernzündern bilden die Kleinsteller, deren Absperrorgan durch ein Uhrwerk bewegt wird, die Zünduhren.

Die Fernzünder zerfallen in zwei Gruppen: 1. Fernöffner und Schließer, d. s. Kleinsteller, bei denen nur das Absperrorgan aus der Ferne mechanisch betätigt wird; 2. eigentliche Fernzünder, bei denen sowohl die Bewegung des Absperrorgans wie die Zündung des Gasstroms aus der Ferne geschieht.

Zum Zünden werden (außer der Lunte) folgende Mittel benutzt: kleine Gasflammen (sog. Dauerflammen), Platinmohr, Cereisen, elektrische Funken und elektrisch erhitzte Platindrähte. Man hat auch vorgeschlagen, den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff (GÜNTHER, *Pol. Zentralbl.* 1875, 686) oder Phosphor, in Schwefelkohlenstoff gelöst (LEWIS, *D. R. P.* 158247), zum Zünden zu verwenden, jedoch ohne Erfolg. NEWTON (*E. P.* 3782 [1874]) hat die Anwendung von Zündsätzen aus Knallquecksilber, Schwefelantimon und Salpeter, die durch Schlag zur Explosion gebracht werden, als Zündmittel empfohlen. Diese Zünder sind heute noch bei Sicherheitsgrubenlampen in Gebrauch.

Gasanzünder. Zum Anzünden von Gaslampen in geschlossenen Räumen werden an Stelle der Streichhölzer und Wachsfäden manchmal elektrische oder Reibzünder benutzt. Die elektrischen Zünder besitzen als wichtigsten Teil eine Spirale aus dünnem Platindraht, die durch den Strom eines Trockenelements zum Glühen erhitzt wird. Die Spirale bringt man an dem oberen gebogenen Ende eines dünnen Rohres an, in dem die Drahtleitungen liegen, das Element und der Stromschließer sind im Handgriff untergebracht. Dieser Glühzünder ist sehr lange bekannt und von KLINKERFUES (*J. G.* 1871, 514) bereits vor mehr als 40 Jahren erfunden worden. Der Erfinder benutzte ein Zink-Kohlenelement als Stromquelle. Man hat lange Zeit auch Gasanzünder mit Funkenzündung im Gebrauch gehabt und diese sowohl mit Reibungs- wie galvanischer Elektrizität betrieben. Doch haben sie sich nicht bewährt, während man den oben beschriebenen Glühzünder heute noch antrifft.

Die Reibzünder, die den elektrischen Anzünder mehr und mehr in den Hintergrund drängen und äußerlich mit ihm viel Ähnlichkeit haben, tragen an der Spitze einen Cereisenstift, der an einer Feile gerieben wird. Im Handgriff ist eine Spannvorrichtung untergebracht, mittels deren die Feile durch Federkraft bewegt wird. Neuerdings bringt man diese Reibzünder derart mit dem Gashahn in Verbindung, daß das Spannwerk beim Öffnen des Hahns betätigt wird. Der Funke entzündet eine Hilfsflamme, an der sich die Hauptflamme entzündet. Eine muster-gültige Bauart wird unter der Bezeichnung „Telefunken“ von der GASZÜNDER-GESELLSCHAFT, Berlin, hergestellt. Diese Zünderarten sind hauptsächlich dort in Gebrauch, wo Streichhölzer nicht benutzt werden dürfen, also in Warenhäusern, Läden und Werkstätten, in denen leichtentzündliche Stoffe angehäuft sind. In Haushaltungen trifft man sie, abgesehen von den Telefunkenzündern, seltener an.

Die Straßenlampen werden in kleinen Orten häufig mit Spirituslampen angezündet. Da es nun zeitraubend und umständlich wäre, die Lampengehäuse zu öffnen, um zu den Brennern zu gelangen, bedient man sich vielfach der Gashilfszündungen, die als Löffel-, Kletterflammen- oder Durchschlagzündung ausgebildet werden. Bei der nur für Stehlicht anwendbaren Löffelzündung ist über der Spiritusflamme eine nach unten offene, etwas geneigte Blechrinne angebracht. Zum Zünden schiebt man diese Rinne durch eine Klappe im Laternendach über den Zylinder,

nachdem man den Gashahn geöffnet hat. Das Gasluftgemisch tritt aus dem Lampenzylinder in die Rinne ein, fließt in ihr aufwärts bis zur Spiritusflamme und entzündet sich daran. Die Entzündung pflanzt sich dann als Explosion bis zum Brenner fort (MUCHALL, *D. R. P.* 25257, 74038).

Eine Kletterflammenzündung für Stehlichtbrenner ist in Abb. 113 an einem dreiflammigen Hahnaufsatz dargestellt. Man erkennt neben dem Hauptrohr ein zweites, enges Rohr, das sich oben in drei, am Ende geschlossene Äste verzweigt und das nebst seinen Ästen von oben bis unten mit seitlichen Löchern versehen ist. Hebt man den Hahn in Mittelstellung, so tritt das Gas sowohl in die Hauptleitung als auch in die enge Nebenleitung ein und strömt aus den Löchern der letzteren aus. Man entzündet es von dem unten sichtbaren Trichter aus, die Flamme klettert an der Nebenleitung empor und zündet die Hauptflammen, dann legt man den Hahnhebel ganz herum, worauf die Zündleitung abgesperrt ist und nur noch die Hauptflammen brennen (HECKERT, *D. R. P.* 78758, *J. G.* 1894, 601; WAGENBRENNER, *D. R. P.* 47875).

Die Durchschlagzündung wird hauptsächlich bei Hängelichtlampen angewandt und ist bereits in Abb. 100, S. 223, an einer 600-kerzigen Lampe dargestellt. Zwei Zündflammenrohre reichen hier vom Hahngehäuse bis zu den Brennern hinab. Eines von ihnen mündet vor dem weiten, sanft ansteigenden Blechrohr *D*, das nach außen geführt ist und mit einem Knie in einem Ausschnitt des Lampenschirms endigt. Bringt man den Hahn in Zündstellung, so wird Gas in das Rohr *D* geblasen. Man entzündet es am Schirm. Da es Luft in das Rohr *D* mit hineinreißt, pflanzt sich die Flamme als Explosion ins Lampeninnere fort, entzündet dort das aus beiden Zündleitungen ausströmende Gas, und die Zündflammen entzünden die Hauptflammen. Darauf wird der Hahn weiter gedreht, bis die Zündflammen erloschen sind (WINKLER, *D. R. P.* 40883; AUERGESELLSCHAFT, *D. R. P.* 198343).

Kleinsteller. Die am weitesten verbreitete Zündart besonders für Straßenlampen ist die mittels Dauerflammen, sog. Kleinsteller, deren gebräuchliche Bauart für Stehlichtbrenner in Abb. 114 und 115 dargestellt ist. Das Hahngehäuse *a* ist mit zwei Bohrungen versehen. Die eine *b* geht senkrecht durch die Mitte und führt das Gas zur Düse *c*, die zweite, engere *d* liegt parallel der Bohrung *b* und ist mit ihr durch zwei Kanäle *e* und *f* verbunden. Die Öffnung dieser Kanäle kann durch die Schrauben *g* und *h* eingestellt werden. Durch die enge Bohrung *f* gelangt das Gas in den Ringraum *i* und aus diesem durch den im Düsenstück befindlichen Kanal *k* in das Zündflammenröhrchen *l*. Letzteres mündet in die Bohrung *m* des

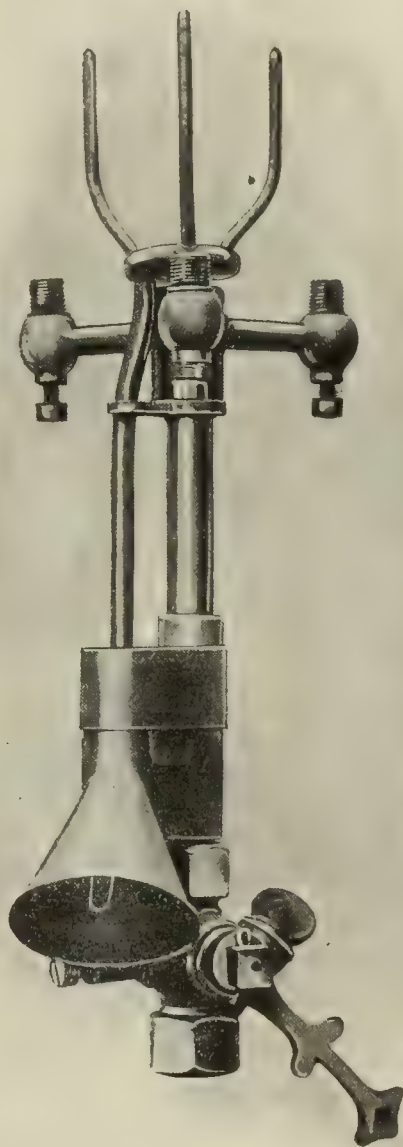


Abb. 113. Kletterflammenzündung für Stehlicht.

Brennerkegels ein, und das Gas gelangt durch den Kanal n zum Specksteinmundstück, aus dem es als Zündflamme herausbrennt. Das Hahnküken p enthält eine Hauptbohrung q und eine halbkreisförmige Nute r . Ist der Hahn offen (Abb. 115), so gelangt das Gas durch b und q zur Düse c , und eine winzige Menge, etwa 0,5 l stündlich, tritt durch e in die Zündflammenleitung ein, um das Eindringen von Rauchgasen von o her zu verhüten. Sperrt man die Hauptleitung ab (Abb. 114), so fließt das Gas durch r nach q und von hier durch f in die Zündflammenleitung. Man stellt dann den Verbrauch der Zündflamme mittels h auf 6–8 l stündlich ein. Bei Preßgas- und Hängelichtbrennern führt man das Zündrohr nicht im Innern,

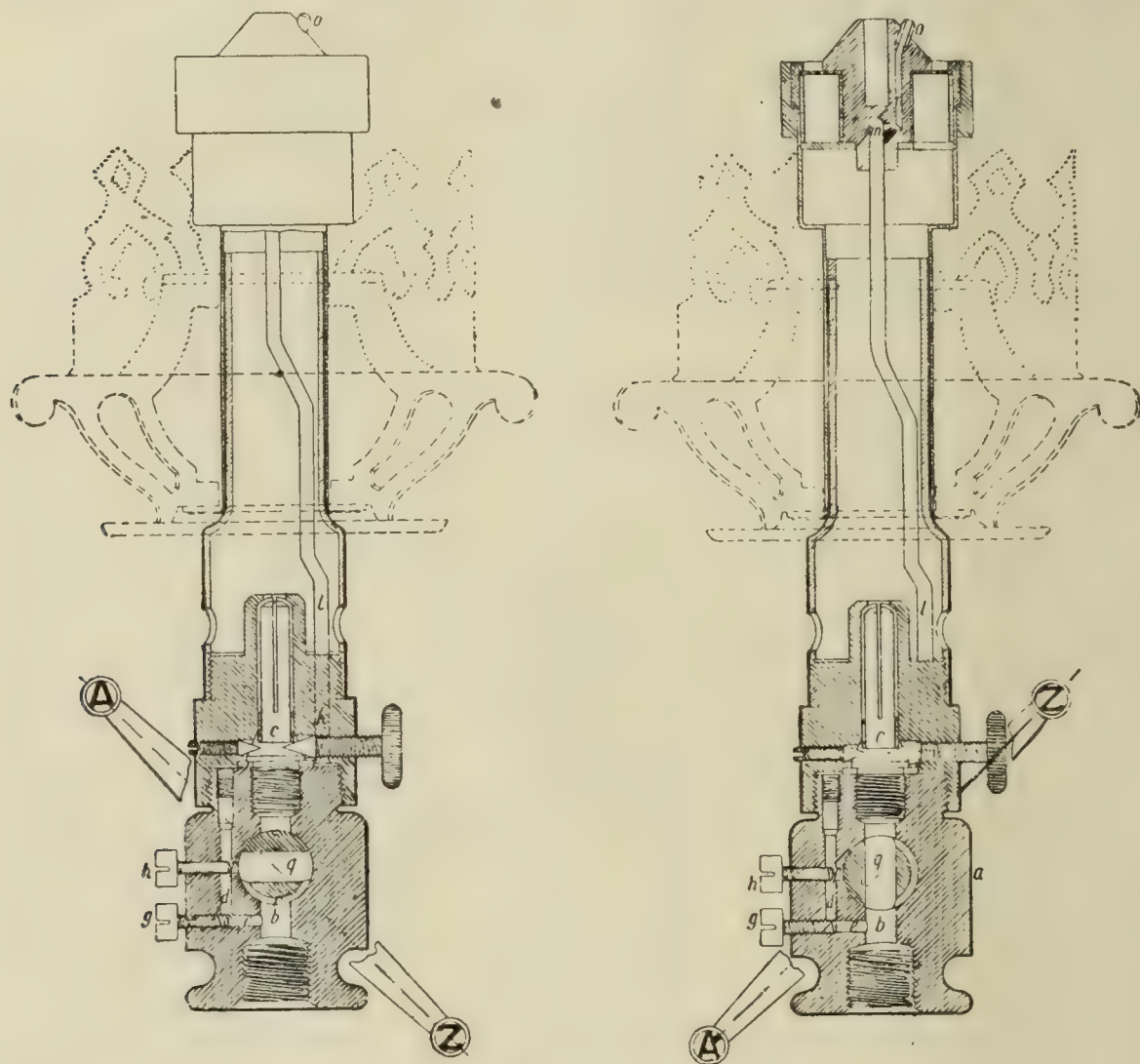


Abb. 114 und 115. Kleinsteller für Stehlicht.

sondern außen am Brenner bis zum Glühkörper hinauf bzw. hinab. In Abb. 95, S. 220, ist eine solche Anordnung an einem Starklichtbrenner dargestellt.

Selbstzünder. DÖBEREINER entdeckte 1823, daß Platinmohr im stande sei, Wasserstoff unter Erglühen zu entzünden, und versuchte, diese Wirkung des fein verteilten Platins zum Bau eines Feuerzeugs zu verwenden. Da das Mohr aber als solches infolge von Sinterung zu schnell seine Wirksamkeit verlor, empfahl LIEBIG (*P. A.* 17, 107 [1829]), es mit indifferenten, porösen Körpern zu mischen. DÖBEREINER (*Zur Chemie des Platins*, 1836) wandte daraufhin anfangs Asche pflanzlicher Stoffe, später Ton an und ging dann zur Benutzung von Meerschäum (*J. pr. Ch.* 17 [1839]) über. Mit derartigen Mischungen aus Meerschäum und Platinsalmiak, die zu Pillen geformt und gegläht wurden, gelang es, Wasserstoff mit Sicherheit zu entzünden. Die viel wichtigere Aufgabe, auch Leuchtgas auf diesem Wege zu entzünden, blieb jedoch lange Zeit ungelöst, da Platinmohr im Leuchtgasstrom nicht zum Glühen kommt.

Im Jahre 1888 machte nun ROSENFELD (*D. R. P.* 47128, *J. G.* 1889, 913) die wichtige Entdeckung, daß Leuchtgas Platinmohr zum Glühen bringt, wenn die Kontaksubstanz sich an der Grenze des die Luft durchstreichenden Gasstroms befindet, also im Gemisch mit Luft darauf einwirkt. Freilich reicht die Temperatur des Platinmohrs zum Zünden nicht aus, doch war damals bereits bekannt, daß Platindraht, im vorgewärmten Zustande einem Leuchtgasluftstrom ausgesetzt, sich bis zur Weißglut, also höher als die Entzündungstemperatur des Leuchtgases erhitzt. ROSENFELD verband daher die Platinmohrpillen derart mit feinen Platindrähten, daß die Wärme von dem Platinmohr auf den Draht überging und letzterer, auf diese Weise vorgewärmt, sich im Gasstrome auf Weißglut erhitzte und das Gas entzündete. Damit war die Grundlage für den Selbstzünder geschaffen, doch die Ausbeutung ging in andere Hände über. Man beschäftigte sich zunächst mit der Zündpille, da diese auf die Dauer in ihrer Wirksamkeit zurückging. Hier muß vornehmlich auf die Arbeiten von DUKE (*D. R. P.* 91284), PERL & CO. (*D. R. P.* 104035) und der DEUTSCHEN GASSELBSTZÜNDER-GESELLSCHAFT (*D. R. P.* 96451) hingewiesen werden. Man erkannte, daß es sich darum handle, feuerfeste Pillen mit nicht sinterndem Platinmohr herzustellen; doch gelang es erst NOWACK (*D. R. P.* 113861, 120311), ein dauernd brauchbares Material zu erzeugen. Als Bedingung für gute Zündpillen fand NOWACK, daß das Platinmohr in genügender Menge vorhanden, aber möglichst fein verteilt und daß seine Träger porös, feuer- und säurebeständig sein müssen.

Die Herstellung der Zündpillen gestaltet sich heute in kurzen Zügen folgendermaßen: Meerschäum wird durch Behandeln mit Salzsäure von alkalischen Erden, Eisen, Tonerde und löslichen Silicaten befreit und mit heißem Wasser sorgfältig gewaschen. Darauf entfernt man etwa vorhandene Fette, Öle und Harze mit abs. Alkohol und Äther. Die so vorbereitete Masse besteht fast nur aus Kieselsäure, ist sehr porös und feuerbeständig. Man tränkt sie mit einer Lösung von Platinsalzen und Salzen solcher Metalle, die einen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen, z. B. des Thors und Zirkons, dann trocknet man die Masse und glüht sie in einer reduzierenden Atmosphäre. Die fertigen Zündpillen haben einen Durchmesser von etwa 3 mm; sie werden mit feinen Platindrähten derart durchgezogen, daß die Drähte als Büschel von den Pillen ausgehen. Man kann nun entweder die Büschel frei über dem Brennerzylinder aufhängen oder die Drähte zwischen einem Galgen ausspannen.

Anfänglich setzte man den Zünder in den Glühkörper ein, wobei man nicht selten an Stelle der Platindrähte Iridiumstreifen auf das Gewebe aufbrachte. Diese selbstzündenden Glühkörper bewährten sich nicht. Dann hängte man den Zündkörper von oben her in den Zylinder des Brenners ein und umgab ihn zum Schutze gegen mechanische Verletzungen mit Drahtgeflechten oder Drahtgewinden. Diese Art ist noch heute, allerdings in bescheidenem Maße, gebräuchlich. Weit verbreiteter sind die sog. Blakerzünder, bei denen der Zündkörper in oder an einem Gehäuse, das auf den Zylinder aufgesetzt wird, befestigt ist. Da die Pillen unter dem Einfluß der heißen Rauchgase im Lauf der Zeit stark leiden, sind die Blaker oft derart eingerichtet, daß der Zündkörper nach dem Zünden selbsttätig aus dem Bereich der heißen Gase entfernt wird. Zu diesem Zweck befestigt man ihn an einem Bi-metallstreifen (v. VIETINGHOFF-SCHEEL, *D. R. P.* 101210), der sich beim Erwärmen streckt und den Zündkörper zur Seite schwenkt, oder man bringt ihn an einer auf dem Zylinder ruhenden Glimmerklappe an, die durch den heißen Gasstrom hochgeklappt wird, endlich hängt man auch zwei Zündkörper mit Drähten an einem Flügelrad auf, das durch den Gasstrom turbinenartig gedreht wird; so daß die

Zündkörper durch die Fliehkraft aus dem Gasbereich herausgedrängt werden. Als bester Gasselbstzünder ist derjenige anzusehen, bei dem der Zündkörper eine Hilfsflamme entzündet, die dann die Zündung auf die Hauptflamme überträgt. Auf diesem Grundsatz beruht der Meisterzünder der BUTZKE-GASGLÜHLICHT A.-G.-Berlin. Bei ihm kommt der Zündkörper nur während des Zündvorgangs mit dem Gas in Berührung und bleibt während des Brennens völlig kalt. Dadurch wird die Pille sehr geschont und bleibt außerordentlich lange brauchbar. In dieser Form ist der Gasselbstzünder auch heute noch daseinsberechtigt. Abb. 116 stellt den Meisterzünder für Stehlicht in seiner heutigen Gestalt dar. Von dem Kleinstellhahn unter der Düse ist das Zündrohr *a* abgezweigt und trägt an seinem Ende *b* einen kleinen, durchbohrten Kopf. Auf diesen wird eine Hülse *c* aufgesetzt, die den Galgen mit dem Zündkörper hält. Zieht man an der Hahnkette *A*, so tritt Gas in die Hauptleitung und in die Zündflammenleitung, entzündet sich bei *b*, und die entstandene Zündflamme zündet die Hauptflamme. Läßt man dann die Kette los, so wird das Hahnküken durch eine Blattfeder so weit zurückgedreht, daß kein Gas mehr zur Zündflamme tritt, diese mithin erlischt.

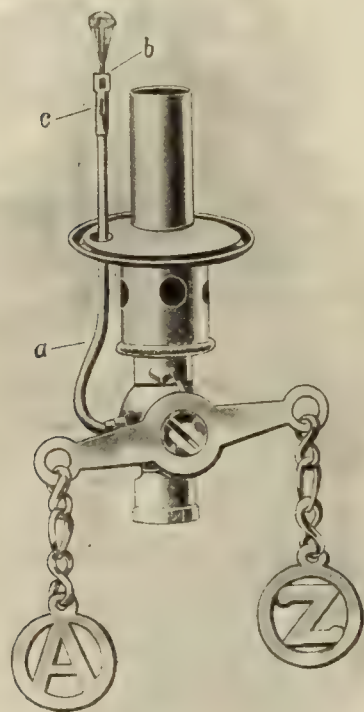


Abb. 116. Meisterzünder.

Die Selbstzünder sind für den Betrieb im Freien nicht zu gebrauchen, da sie durch die Luftfeuchtigkeit vorübergehend unwirksam werden. Schwefelwasserstoff und Ammoniak wirken vergiftend auf das Platinmohr ein; aus diesem Grunde kann man auch in Abortanlagen und stark besetzten Schlafräumen Selbstzünder nicht verwenden (s. im übrigen: DREHSCHMIDT, Über Gasselbstzünder, *J. G.* 1897, 297; KILLING, Über die automatische Zündung von Leuchtgas, *J. G.* 1899, 293; Neuere Gasselbstzünder, *J. G.* 1905, 56; GRIX, Gasselbstzünder, *J. G.* 1910, 457, 1193).

Zünduhren: Der Gedanke, das Absperrorgan eines Brenners durch ein Uhrwerk zu vorausbestimmten Zeiten öffnen und schließen zu lassen, liegt sehr nahe, und wir finden ihn auch bereits 1875 in dem *E. P.* 3526 von CLARK niedergelegt. Im Jahre 1880 machte GAMSTER im *D. R. P.* 17004 sogar den Vorschlag, ein derartiges Uhrwerk durch ein über dem Brenner angebrachtes Flügelrad aufziehen zu lassen. Ferner wollen SANDERS u. WILLETT (*D. R. P.* 53063) auch die Zündung selbst durch das Uhrwerk vermitteln, indem das Uhrwerk beim Öffnen des Sperrorgans die Kontaktfeder einer elektrischen Leitung in Schwingung versetzt und dadurch im Bereich des Gasstroms eine Reihe von Öffnungs- und Schließungsfunken erzeugt, die zündend wirken. Die beiden letztgenannten Vorschläge haben keine Beachtung gefunden, während man die Anwendung von Uhrwerken in späteren Jahren weiter ausgebildet hat. Mit diesem Zweig der Zündertechnik beschäftigen sich zurzeit vornehmlich die Firmen ROTHENBACH-Zürich, DEUTSCHE GASZÜNDER-FABRIK-Elberfeld und DANUBIA. Der Grundzug der Zünduhren besteht darin, daß das Uhrwerk ähnlich den Weckuhren eingerichtet ist und zu bestimmten Zeiten das Absperrorgan eines Brenners, Hahn oder Ventil, öffnet und schließt, während die

Zündung durch Zündflammen geschieht. Zum Teil sind die Zünduhren derart gebaut, daß sie dem Brennkalendar folgen, also sich innerhalb gewisser Grenzen der Taglänge anpassen. Auf die Einzelheiten hier einzugehen, würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten. Es sei diesbezüglich auf folgende Aufsätze verwiesen: *J. G.* 1900, 891; 1903, 751; 1912, 545.

Fernöffner. Die Aufgabe der Fernöffner besteht ebenso wie die der Zünduhren lediglich in der Betätigung des Absperrorgans, während die Zündung durch Zündflammen erfolgt. Die erforderliche Kraftäußerung wird fern von dem Wärter, gegebenenfalls auf einer Zentralstelle für eine große Anzahl von Brennern gleichzeitig von Hand ausgeführt und durch ein gasförmiges Mittel zu den Brennern geleitet. Die Übertragung der Kraftäußerung auf das Absperrorgan vermittelt eine Membran, ein Schwimmer, ein flüssiges Ventil oder ein Kolben. Als gasförmiges Mittel dient entweder das Leuchtgas selbst oder Luft. Die Kraftäußerung besteht stets in einer Druckänderung des gasförmigen Mittels. Hält diese Druckänderung solange wie die Zustandsänderung des Brenners an, so spricht man von einer Druckzündung und unterscheidet Luftdruck- und Gasdruckzündung. Dauert die Druckänderung nur solange wie der Zünd- und Löschvorgang selbst, so liegt eine Druckwellenzündung vor; diese pflegt man niemals mit Luft, sondern stets mit Leuchtgas zu betreiben.

Die Luftdruckzünder werden sowohl bei Innenbeleuchtung als auch bei Straßenbeleuchtung angewendet. Bei der Innenbeleuchtung pflegt man Kolbenzünder zu benutzen. Der wichtigste Teil an ihnen ist ein wagrecht liegender Zylinder mit Ventilkolben, der einerseits an die Gasleitung, andererseits an die Druckluftleitung angeschlossen wird und sich an Stelle des Absperrhahns vor der Brennerdüse befindet. Die Luft leitet man durch ein dünnes Messingröhrchen zu und ruft die Druckänderung durch Bewegung eines Kolbens hervor, der in einem als Schalter ausgebildeten Zylinder steckt. Zieht man den Kolben heraus, so entsteht in der Luftleitung Unterdruck, der Ventilkolben am Brenner wird angesaugt und gibt die Gasleitung frei. Schiebt man den Kolben am Schalter ein, so tritt Drucksteigerung ein und die Gasleitung wird abgesperrt. Zu dieser Art gehören die Zünder von WEBER-MARTI, *D. R. P.* 119058, KOMMANDITGESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIELLE UNTERNEHMUNGEN, *D. R. P.* 117995, der Pneuma- und der Askanialuftdruckzünder. Solche Zünder arbeiten bei Stehlicht zufriedenstellend, wenn die Druckluftleitungen nicht zu lang sind. An Hängelichtbrennern brennt der dicht über dem Brenner liegende Kolben manchmal fest.

Bei der Straßenbeleuchtung lassen sich Kolbenzünder nicht verwenden, da die Beweglichkeit des Kolbens durch Einfrieren oder durch Naphthalinabscheidung bald beeinträchtigt werden würde. Man zieht deswegen hierfür Zünder mit Membran oder flüssigem Ventil vor. So stellt FRIEDRICH SIEMENS, Dresden, einen Luftdruckzünder her, bei dem das Gas durch einen Quecksilberverschluß abgesperrt wird, sobald man die Luftleitung unter Druck stellt. Hebt man den Druck auf, so fällt das Quecksilber und gibt dem Gas den Weg zum Brenner frei. Die Luftdruckzünder können für Straßenbeleuchtung nur dann in Frage kommen, wenn das Gasrohrnetz noch nicht liegt, so daß die Luftleitung zusammen mit der Gasleitung verlegt werden kann. Andernfalls sind die Kosten zu hoch (RÖDEBECK, Siemensdruckluftzündung, *J. G.* 1911, 726; HERTEL, Dasselbe, *J. G.* 1913, 208). Eine Ausnahme tritt ein, wenn Preßluftlampen vorhanden sind. Diese zündet man selbstverständlich stets mit Luftdruckzündern, u. zw. verwendet man dazu Membranzünder, die in ihren Grundzügen den im folgenden zu beschreibenden Gasdruckzündern gleich sind.

Die Gasdruckzünder sind älter als die mit Druckluft arbeitenden; bereits um 1850 hat KLINKERFUES (*J. G.* 1871, 514) sich mit ihnen beschäftigt. Die vielen, im Lauf der Zeit entstandenen Bauarten haben das gemeinsam, daß bei steigendem Druck das Gasabsperrorgan geöffnet und bei fallendem Druck geschlossen wird. Wie bei den Luftdruckzündern muß aber der hohe bzw. niedere Druck während der ganzen Betriebsdauer anhalten. Fällt der Druck an irgendeiner Stelle des Rohrnetzes, z. B. infolge starker Gasentnahme, so werden die dort befindlichen Lampen gelöscht, steigt er am Tage um den erforderlichen Betrag (10—20 mm), so werden die Brenner gezündet. Darin liegt die Schwäche dieser Zünderart. Man hat die verschiedensten Mittel angewendet, Membranen (HENKE u. ZBOROWSKY, *J. G.* 1873, 335;

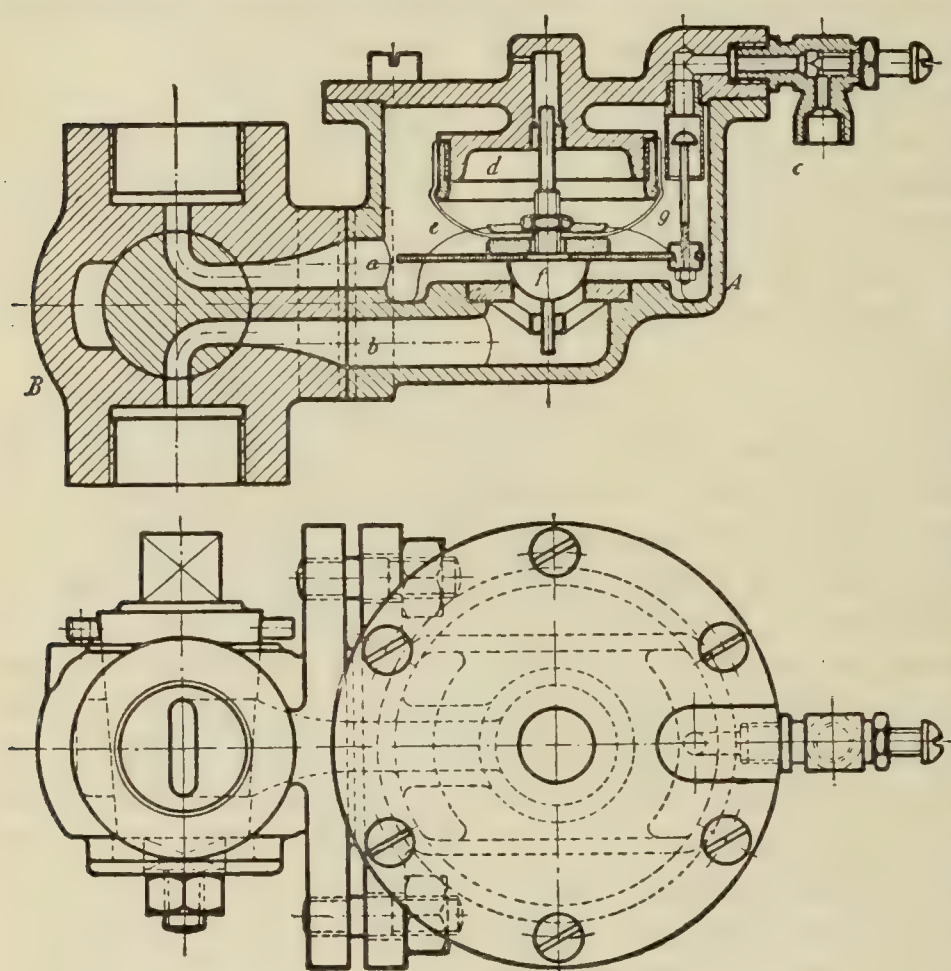


Abb. 117. Selaszünder.

KORWAN u. FLÜRSCHHEIM, *J. G.* 1874, 775; WESTPHAL, *D. R. P.* 14036), Quecksilber- oder Glyce-
rinverschlüsse (BENNETT, *E. P.* 2101 [1872], RAUPP, *J. G.* 1873, 201; GREEN u. BARROW, *F. P.* 2889 [1873], SCHWARZKOPF, *J. G.* 1908, 726), Schwimm-
glocken (GROTHE, *D. R. P.* 14595; BALLER, *J. G.* 1889, 1021; NEBENDAHL, *J. G.* 1898, 109; MILBERT, *J. G.* 1905, 136) u. s. w., doch ist es nicht gelungen, die Gasdruckzünder in nennenswertem Maß für Niederdrucklicht einzuführen. Dagegen macht man von ihnen mit großem Vorteil Gebrauch bei Preßgaslampen, u. zw. wendet man ausschließ-
lich Membranzünder an

(MEIER, *D. R. P.* 134956, 148498; SELAS A.-G., *D. R. P.* 193631; AUERGESELLSCHAFT, *D. R. P.* 204352, 229605, 237206; STEILBERG, *D. R. P.* 239830; EHRIK & GRAETZ, *D. R. P.* 240234). Einer der verbreitetsten Preßgaszünder für Hänge-
lichtlampen, der Selaszünder, ist in Abb. 117 im Querschnitt dargestellt. An einen gußeisernen Hahn B, der oben mit der Gaszuleitung, unten mit der Lampe verbunden ist und zwei Winkelbohrungen besitzt, ist mittels eines eiförmigen Flansches das gußeiserne Gehäuse A mit dem Gaseinlaß a und dem Auslaß b angeschlossen. Das Gehäuse ist durch einen Boden mit dem Ventil f in zwei Räume geschieden. Oben befindet sich inmitten des Gehäuses eine mit der Außenluft verbundene Kammer d, die vom Gehäuseinnern durch die gewichts-
belastete Ledermembran e abgesperrt ist. An dieser Membran hängt das oben und unten geführte Ventil f, überdeckt von einer Querleiste, die das Zündflammen-
ventil g trägt. Die Zündflammenleitung geht von c aus. Solange in der Gasleitung Niederdruck herrscht, hängt die Membran in der gezeichneten Stellung, das Ventil f

schließt die Verbindung zwischen *a* und *b* ab, das Ventil *g* ist offen und läßt Niederdruckgas in die Zündflammenleitung eintreten. Beim Ansteigen des Drucks wölbt sich die Membran nach oben aus, nimmt das Ventil *f* mit und gibt damit den Gasweg zur Lampe frei. Gleichzeitig wird das Ventil *g* geschlossen und der Gaseintritt in die Zündflammenleitung gesperrt. Während der Aufwärtsbewegung der Membran wird die Zündflamme infolge des erhöhten Drucks lang, so daß die Zündung gesichert ist. Derartige Zünder sind bereits seit vielen Jahren in Gebrauch und haben sich vorzüglich bewährt.

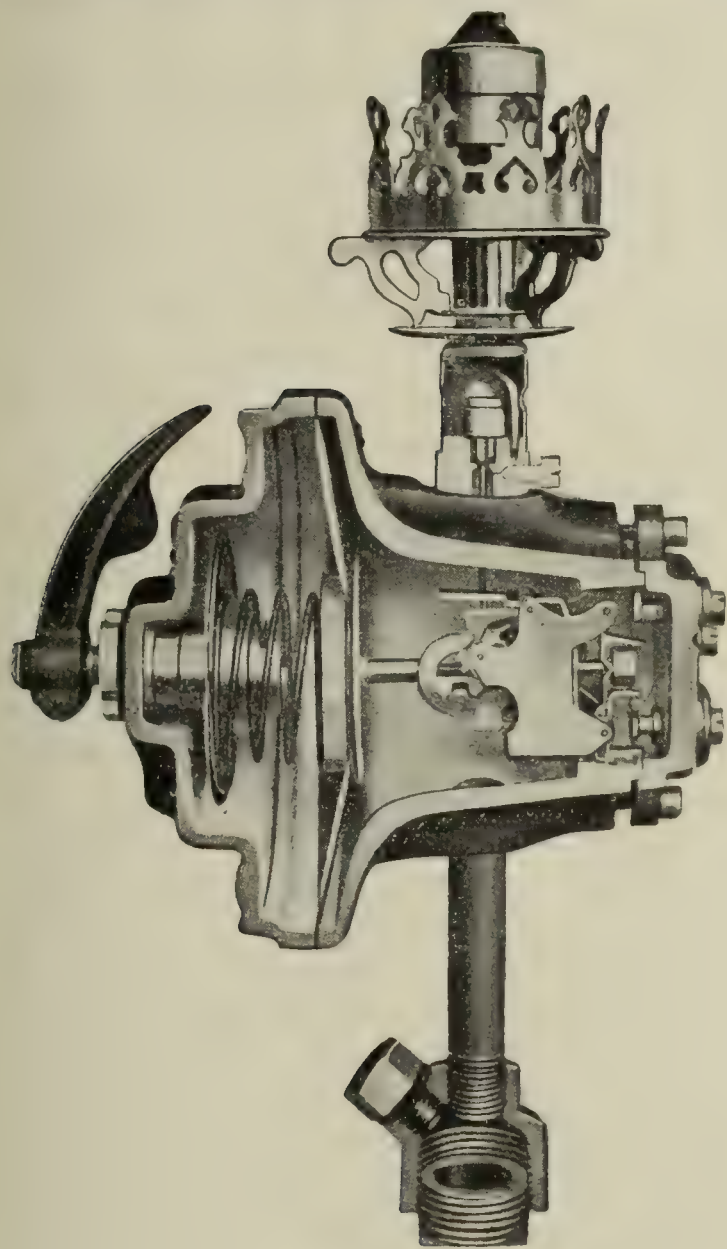


Abb. 118. Bamag-Zünder.

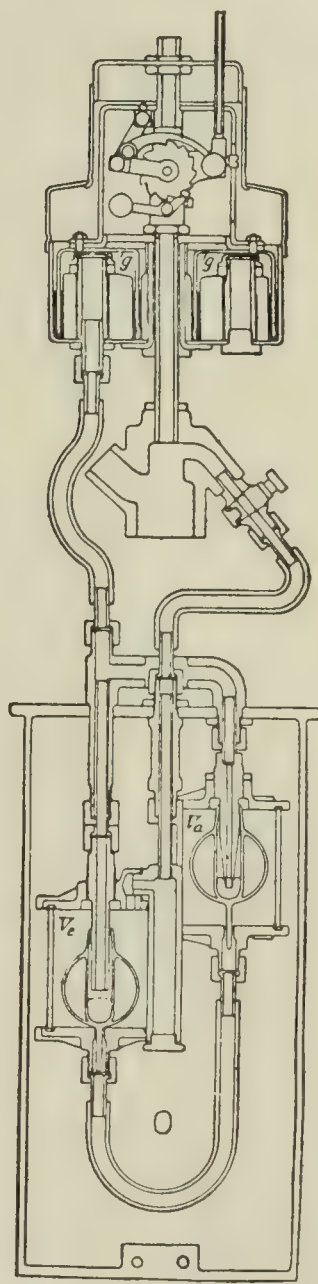


Abb. 119. ROSTIN-Zünder.

Die Druckwellenzünder unterscheiden sich von den Druckzündern dadurch, daß die zur Betätigung nötige Druckerhöhung nicht solange gehalten zu werden braucht, wie die Lampe brennt. Man steigert den Druck, bis die Lampen entzündet sind, und läßt ihn dann wieder abfallen, d. h. man gibt nur eine Druckwelle. Zum Löschen ist dann ebenfalls eine Druckwelle erforderlich. Dies wird dadurch ermöglicht, daß man das Absperrorgan, nachdem es durch den Druckanstieg bewegt worden ist, mittels einer Sperrklinke festhält, so daß es nicht in seine ursprüngliche Lage zurückfallen kann. Als Mittel zur Übertragung der Druckbewegung auf das Absperrorgan bedient man sich entweder einer Membran (*Bamag*, *J. G.* 1905, 92, *D. R. P.* 145050; *GAHLEN-SCHNORRENBURG*, *D. R. P.* 199579, *J. G.* 1908, 372) oder

einer in Glycerin, bzw. in Quecksilber schwimmenden Glocke (WÜSTER, *D. R. P.* 39166; CUTLER HAMMER MANUFACTURING CO., *J. G.* 1894, 218; ROSTIN, *D. R. P.* 144740, *J. G.* 1905, 1161; HANDSCHUG, *J. G.* 1905, 35; GASFERNZÜNDERGESELLSCHAFT, *J. G.* 1911, 892).

Einen Membranzünder, u. zw. die sehr weit verbreitete Bauart der *Bamag*-Berlin, sehen wir in Abb. 118 mit geöffnetem Gehäuse dargestellt. Das kegelförmige, gußeiserne Gehäuse ist an seiner breitesten Stelle durch eine Membran aus imprägniertem Stoffe in zwei Räume geschieden. Auf der Membran lastet von rechts her der Gasdruck, von links her der Atmosphärendruck und der Druck einer Spiralfeder, der von außen her eingestellt werden kann. Sobald die Druckerhöhung einsetzt, drückt sie die Membran nach links durch, letztere nimmt auf ihrem Wege ihre Führungsstange mit und bewegt dadurch ein Zahnrad, das mittels eines Exzenters und eines Hebels das unter der Düse sichtbare Absperrventil anhebt. Eine in das Zahnrad eingreifende Sperrklinke hindert den Rückgang der Bewegung. Erfolgt eine zweite Druckerhöhung, so wird das Zahnrad um einen Zahn weiter gedreht und betätigt mittels des Exzenters den Hebel derart, daß das Ventil wieder zufällt. Durch Einlage eines toten Hubs kann man den Zünder so einrichten, daß er erst bei der dritten Druckwelle löscht; dies wendet man für die sog. Nachtflammen an, die bis zum Morgen brennen sollen, während die Abendflammen bereits um Mitternacht oder früher gelöscht werden.

Beim *Bamag*-Zünder wird nur die Überhöhung des gewöhnlichen Gasdrucks zur Betätigung ausgenutzt; da mithin die verfügbare Kraft recht gering ist, kann man damit nur ein Ventil bewegen. Um einen Hahn anwenden zu können, ist es nötig, den vollen Gasdruck auszunutzen. Das ist beim *Rostin*-Zünder, Abb. 119, der Fall. Der oben im Bilde sichtbare Hahn trägt ein Sperrrad und wird durch eine Mitnehmerklinke gedreht, die durch Hebelübertragung von der in Quecksilber schwimmenden Ringglocke *g g* bewegt wird, u. zw. derart, daß der Hahn beim jedesmaligen Steigen der Glocke eine Viertelwendung macht und beim Fallen von seiner Sperrklinke festgehalten wird. Die Glocke ist durch eine gegabelte Leitung mit zwei Glasgefäßen *Ve* und *Va* verbunden, von denen das erstere an die Gasleitung angeschlossen ist, während das letztere *Va* unter Atmosphärendruck steht. Beide Gefäße sind miteinander durch ein mit Glycerin gefülltes U-Rohr verbunden, und in jedem Schenkel schwimmt ein kleines, mit Quecksilber beschicktes Glasgefäß. In jedes dieser Gefäße taucht ein Ende der gegabelten Leitung freibeweglich ein. Bei gewöhnlichem Gasdruck nimmt *Ve* seine höchste Stellung ein und sperrt das Gas von der Ringglocke ab. Setzt die Druckwelle ein, so verschiebt sich die Glycerinsäule nach *Va*, der Schwimmer *Va* sperrt die Glocke gegen Luft ab, während der Schwimmer *Ve* den Gaseintritt zur Glocke freigibt. Letztere steigt und gibt dem Hahn eine Viertelwendung. Beim Nachlassen der Druckwelle verschiebt sich die Glycerinsäule wieder nach *Ve*, der Gaseinlaß wird abgesperrt, der Auslaß in die Luft geöffnet, und die Ringglocke sinkt wieder in Angriffsstellung, ihren Gasinhalt ins Freie blasend. Der Gaszufluß zum Brenner wird also bei der ersten Druckwelle an-, bei der zweiten abgestellt, doch lassen sich auch hier tote Hube für Nachtflammen einlegen.

Die Druckwelle hat gewöhnlich 20 mm Höhe und wird 10 Minuten lang gehalten; man erzeugt sie für die ganze Straßenbeleuchtung gemeinsam durch vorübergehende Belastung des Stadtdruckreglers.

Die Druckwellenzünder sind die einzigen Zündvorrichtungen, die einen nennenswerten Erfolg bei Straßenbeleuchtung ergeben haben, und werden schon

seit einer Reihe von Jahren in ziemlich ausgedehntem Maße verwendet. S. dazu im *J. G.*: PFLÜCKE, 1902, 545; MENZEL, 1905, 1147; DOBERT, 1908, 1209; MEYER, 1909, 341; GÖHRUM, 1910, 490, 576, 697, 867; OTHMER, 1911, 373; BRENNER, 1911, 458; METZGER, 1911, 829.

Elektrische Zünder. Die elektrischen Fernzünder sind im Grunde genommen die einzigen Vorrichtungen, die den Namen „Zünder“ mit Recht verdienen, da mittels ihrer sowohl die Betätigung des Gasabsperroorgans wie die Zündung des Gasstroms bewirkt werden kann. Zwar hat man sich anfangs darauf beschränkt, den Gasstrom nur elektrisch zu zünden, das Sperrorgan aber von Hand zu bewegen (KLINKERFUES, *J. G.* 1871, 514; 1872, 379; *D. R. P.* 12062; BONNEVILLE, *E. P.* 375 [1872]; BATCHELDER, *J. G.* 1873, 501; LISSAJOUX, *J. G.* 1874, 725; CLARKE und LEIGH, *D. R. P.* 14676; PRICKEN, *D. R. P.* 22663; FEIN, *J. G.* 1881, 8; Deutsche Bauztg. 1883, 232; MOLISON, *D. R. P.* 27483; *J. G.* 1883, 423, 696; CLARKE, *D. R. P.* 32458; GIRAUD & NÉE, *J. G.* 1887, 133; DIEHL, *J. G.* 1890, 422; STEGMEIER und GEYER *D. R. P.* 72746, *J. G.* 1894, 214, FRIEDLÄNDER & CO., *J. G.* 1904, 1091), hiervon ist man jedoch völlig abgekommen und bewirkt heute beide Vorgänge nur mittels des elektrischen Stroms. Schon von vornherein haben sich zwei Gruppen elektrischer Zünder herausgebildet. Bei der einen findet die Zündung durch Funken statt (Funkenzünder), bei der andern geschieht sie durch elektrische Erhitzung eines Platindrahts (Glühzünder). Beiden Gruppen ist das gemeinsam, daß die Bewegung des Absperroorgans auf elektromagnetischem Wege erfolgt.

Einer der bekanntesten Funkenzünder ist der Multiplex-Fernzünder, der mit Induktionsstrom und ohne Zündflamme arbeitet. Das Schema dieses Zünders ist in Abb. 120 dargestellt. Der eine Pol der Batterie *B* ist mit der Gasleitung *g* verlötet und dadurch geerdet, der andere führt zu einer Unterbrecherfeder *f* mit dem Kondensator *C*. Versetzt man die Feder durch Anreißen in Schwingung, so geht der Strom stoßweise in die Schraube *s* und in den Pol *O* einer Induktionsspule *Sp*; in der Sekundärwindung dieser Spule erregt er einen starken Induktionsstrom, der bei *Br* abgenommen und zu den an den Brennerkanten liegenden Funkenstrecken *e₁*, *e₂*, *e₃* geführt wird, wo er die Hauptflamme entzündet. Der Batteriestrom fließt durch die Spule eines Elektromagneten, dessen Anker den Gashahn öffnet, und wird durch die Gasleitung zurückgeführt, da die Brenner *e₁*, *e₂* isoliert, *e₃* aber nicht isoliert sind. Der Schalter des Zünders ist in Abb. 121 wiedergegeben. Die Batterie wird an die Polklemme *B* angeschlossen. Bei Drehung des Schalterknebels gerät die Unterbrecherfeder in Schwingung, und gleichzeitig wird der Unterbrecherstrom durch den am Knebel angebrachten Lappen in die Polklemme *O* der Öffnerleitung geführt. Er durchfließt die Induktionsspule und geht dann in die Öffnerspule des Hahnöffners, Abb. 122, über, dadurch wird der Anker *O* gehoben und das Hahnküken in Offenstellung geworfen. Das Gas strömt

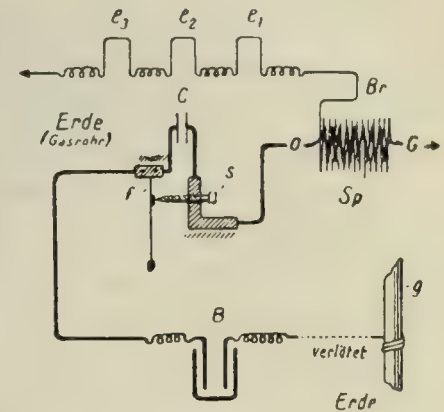


Abb. 120. Schema des Multiplexzünders.

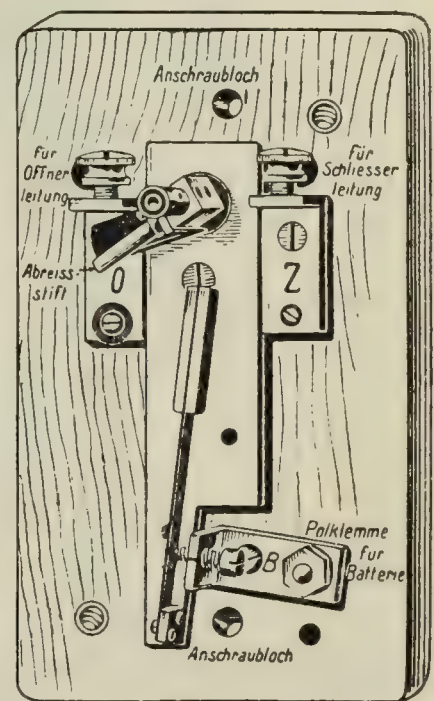


Abb. 121. Multiplexschalter.

zum Brenner und wird durch die Induktionsfunken entzündet. Zum Löschen dreht man den Schalterknebel nach Z (Abb. 121). Der Unterbrecherstrom geht jetzt durch die Schließerspule, der Anker Z (Abb. 122) hebt sich und dreht den Hahn in Schließstellung.

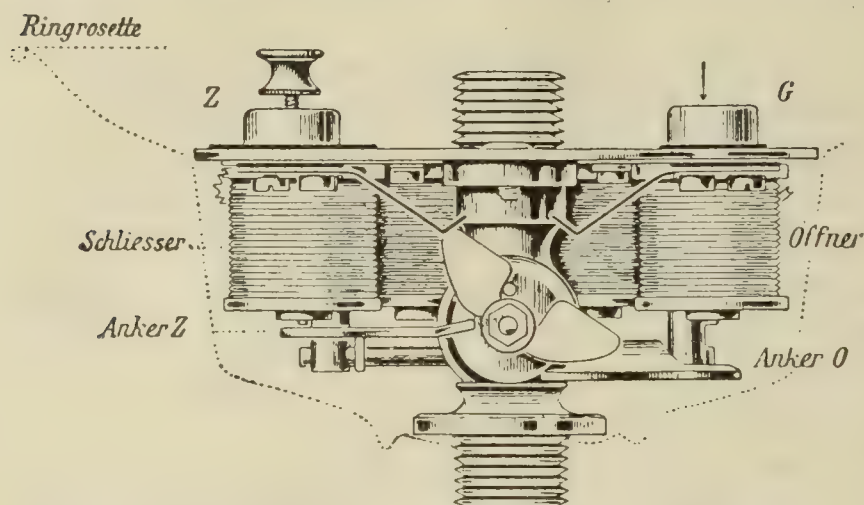


Abb. 122. Multiplexhahnöffner.

Die Funkenstrecke zum Zünden stellt man aus einem Nickel- und einem Messingstreifen her, die durch ein Glimmerblatt getrennt sind. Diese „Elektrode“ wird am Brennerkopf des Stehlichtbrenners derart hochgeführt, daß die Funkenstrecke auf der Specksteinkante liegt. Bei Hängebrennern bringt man sie im Schornstein an (v. MORSTEIN, *D. R. P.*

80276, 83344, *J. G.* 1897, 831; MULTIPLEX, *D. R. P.* 152854, 162528, 173070, *J. G.* 1906, 892, 1037).

Die Glühzündung wird am besten durch den Senetazünder von OSKAR

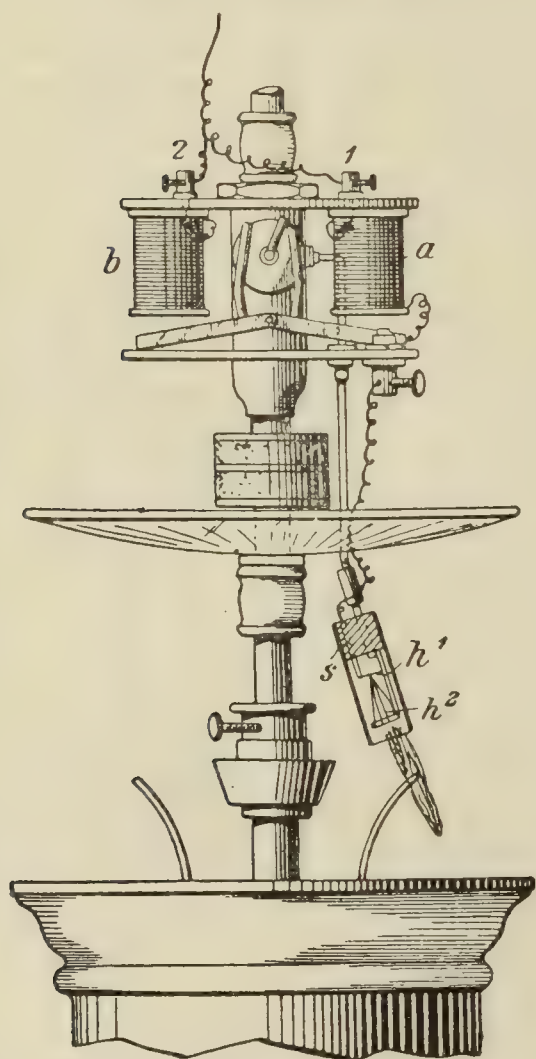


Abb. 123. Senetazünder.

JEIDEL-Berlin gekennzeichnet. Von einem Schalter aus wird durch Betätigung eines (weißen) Druckknopfs der Batteriestrom in die Spule eines Elektromagneten *a* geführt; der Anker hebt sich und wirft durch einen Hebel den Gashahn in Offenstellung. Gleichzeitig hebt sich ein gefedertes Ventil, das Gas zur Zündflamme *s* treten läßt. Die Öffnerspule wird ausgeschaltet und der Strom durch feine Platindrähte *h*₁, *h*₂ geführt, die vor dem Austritte des Zündflamengases liegen. Das Gas entzündet sich an den Drähten und bringt auch die Hauptflamme zum Brennen. Läßt man den Druckknopf los, so schließt sich das Nebenventil durch Federkraft wieder. Zum Löschen betätigt man einen zweiten (schwarzen) Druckknopf; der Strom durchfließt dann die Spule *b*, und ihr Anker wirft den Gashahn in Schließstellung (DUKAS, *D. R. P.* 15874; FAUSTMANN und MATTHIAS, *D. R. P.* 47767, DITTRICH, *D. R. P.* 77807; MARCUS, *J. G.* 1896, 590; JEIDEL, *J. G.* 1911, 1104). An seinen neuesten Zündern für Hängelicht bringt JEIDEL über dem Brenner einen Schließerkontakt mit Bimetallstreifen an, der beim Warmwerden sich öffnet. Hat nun der Zünder nicht gezündet oder wird das Gas von anderer Stelle aus abgesperrt, so

schließt dieser Kontakt und bewirkt dadurch die Schließung des Brennerhahns. Dieser Zünder bietet also eine große Sicherheit vor dem Ausströmen unverbrannten Gases.

Literatur: Aufsätze betr. Gaszündvorrichtungen: GENTSCH, Selbsttätige und elektrische Gasanzünder, *Dingler* 291, 291 – 296 [1894]; 303, Heft 1 – 5 [1897]. – HAUSDING, Über Gasfern- und Selbstzünder, *J. G.* 1896, 361. – DREHSCHMIDT, Über Gasfern- und Selbstzünder, *J. G.* 1898, 301; Die Gas-selbst- und Fernzünder-Ausstellung in Berlin, *J. G.* 1899, 737, 776. – WENDT, Elektrische Gasfern-zündung, *J. G.* 1909, 97, 367; 1910, 851.

Acetylen-, Ölgas- und Luftgaslicht.

Acetylenlicht. Das Acetylen (s. a. Bd. I, 130) besitzt dank seiner Zusammen-setzung und seinem endothermischen Charakter einen sehr hohen Heizwert (1 *cbm* = 13554 *W. E.*) und infolgedessen eine sehr hohe Verbrennungstemperatur (nach FÉRY 2548°), daher eignet es sich wie kein zweites bekanntes Gas zur Lichterzeugung. Bereits die gewöhnliche Leuchtflamme des Acetylens hat eine so hohe Lichtstärke, daß sie sich noch heute neben dem Steinkohlengasglühlicht behaupten kann, und das Acetylenglühlicht wird an Flächenhelle nur vom Sauerstofflicht übertroffen. Wenn sich das Acetylen nicht einzubürgern vermochte, so liegt das zum Teil auf wirtschaftlichem Gebiet, zum Teil an einigen unangenehmen Eigenschaften dieses Gases. Die Acetylenflamme neigt wegen des hohen Kohlen-stoffgehalts stark zum Rußen; die große Reaktionsfähigkeit des Acetylens ver-ursacht Zerfalls- und Polymerisationserscheinungen, die feste Ablagerungen an und in den Brennerköpfen herbeiführen, und die weiten Explosionsgrenzen der Acetylenluftgemische erschweren den Bau betriebssicherer Blaubrenner. Wegen dieser Eigentümlichkeiten muß das Acetylen anders als Leuchtgas behandelt werden, und seine Brenner weichen in mancher Beziehung von den Leuchtgasbrennern ab

Acetylenleuchtflammenbrenner. Beim Verbrennen des Acetylens kommt es darauf an, daß der Flamme Luft in genügender Menge zugeführt wird, damit sich auf dem Brenner kein Ruß abscheiden kann. Gewöhnliche Schnittbrenner, wie sie für Leuchtgas früher üblich waren, lassen sich nicht benutzen, da sie zu dicke Flammenscheiben liefern und der kugelige Brennerkopf den Luftzutritt hindert. Ebenso wenig haben sich die Lochbrenner bewährt, bei denen überkugelige Speck-steinköpfe feine Ausströmungsöffnungen derart verteilt waren, daß büschel- oder kammförmige Flammen entstanden. Man ist daher zum Bau von Schmetterlings-brennern übergegangen und verwendet diese z. B. in Fahrradlaternen heute noch. Sie sind so eingerichtet, daß zwei feine Gasstrahlen aus weit voneinander liegenden Öffnungen unter 90° aufeinander prallen und dadurch eine Flammenscheibe er-zeugen. Obgleich diese Scheibe sehr dünn ist und von allen Seiten Luftzutritt hat, verrußen diese Schmetterlingsbrenner doch im Lauf der Zeit. Acetylenbrenner der vorgenannten Art geben nach VOGEL folgende Lichtausbeuten:

Brennersorte	Fabrikant	Gasdruck <i>mm</i>	Stündlicher Gasverbrauch <i>l</i>	Lichtstärke <i>HK</i>	Mittlerer Gasverbrauch für 1 <i>HK</i> -Stunde <i>l</i>
Einlochbrenner	STADELMANN & CO.	80	8,5	10,0	0,85
		100	10,0	11,2	0,88
		120	11,0	12,8	0,85
Dreilochbrenner	"	80	19,00	19,2	0,99
		100	21,75	23,2	0,92
		120	25,00	28,5	0,78
Fünflochbrenner	"	80	30,00	33,33	1,01
		100	32,00	34,40	0,96
		120	35,5	36,72	0,93

Brennersorte	Fabrikant	Gasdruck mm	Stündlicher Gasverbrauch l	Lichtstärke HK	Mittlerer Gasverbrauch für 1 HK-Stunde l
Schnittbrenner	ALLGEMEINE CARBID- UND ACETYLEN-GE- SELLSCHAFT	80	24	35,0	0,686
		90	27	49,0	0,551
		110	31	54,5	0,569
Schmetterlings- brenner	BRAY & CO.	80	68	132,0–112,0	0,55
		100	74	150,4–127,2	0,66
Zweiröhrenbrenner	ALLGEMEINE CARBID- UND ACETYLEN- GESELLSCHAFT	80	16	22,5	0,711
		100	18	25,0	0,720
		120	18	25,5	0,736

So günstig die Schnitt- und Schmetterlingsbrenner sind, hat man sie in dieser Form doch des Verrußens wegen verlassen müssen. BULLIER hat statt dessen vorgeschlagen, die Brenner so zu bauen, daß das Acetylen durch Injektorwirkung

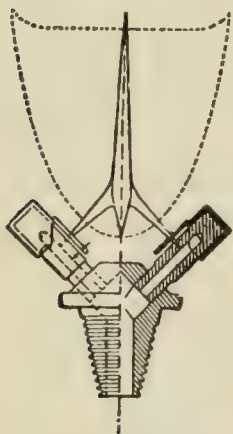


Abb. 124. Acetylen-
brenner von
BILLWILLER.

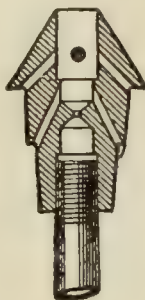


Abb. 125.
Acetylen-
brenner von
DOLAN.

unmittelbar vor dem Verbrennen Luft ansaugt. Den ersten Brenner dieser Art hat BILLWILLER gebaut. Er ist in Abb. 124 im Schnitt dargestellt (nach VOGEL, Acetylen). Es ist ein Schmetterlingsbrenner, in dessen Kopf zwei Zapfen mit Ausströmöffnungen eingesetzt sind. Über den Ausströmöffnungen und in einiger Entfernung von ihnen liegen Metallplatten mit größerer Bohrung. Strömt der Gasstrahl durch diese Bohrung, so reißt er Luft mit und mischt sich mit ihr. Die angesaugte Luftmenge verhindert die Rußabscheidung, reicht aber zur Bildung einer Blauflamme nicht aus. DOLAN umgibt bei seinem Brenner Abb. 125 (nach VOGEL) die Ausströmöffnung für das Acetylen mit einem hohlen Specksteinkörper, der schräg nach oben gerichtete Bohrungen besitzt. Der Gasstrahl saugt durch diese Bohrungen ebenfalls Luft an; dadurch wird der Brennerkopf kühl gehalten, so daß keine vorzeitige Zersetzung des Acetylens eintreten kann. Diese Brenner werden zu zweien als Schmetterlingsbrenner oder zu vielen kreisförmig angeordnet als Argandbrenner, mit Zugzylinder versehen, angewandt.

Für die mit Luftansaugung arbeitenden Brenner hat VOGEL (Das Acetylen, Leipzig 1911) folgende Werte ermittelt:

Brennersorte	Fabrikant	Gasdruck mm	Stündlicher Gasverbrauch l	Lichtstärke HK	Mittlerer Gasverbrauch für 1 HK-Stunde l
Dolan- Doppelbrenner	STADELMANN & CO.	80	26,6	45,2–38,0	0,60
		100	30,5	48,0–42,4	0,67
		120	33,0	49,2–44,8	0,70
Lutabrenner	BRAY & CO.	80	20,0	23,1	0,90
		100	22,6	25,6	0,90
		120	25,1	27,3	0,90
Astralbrenner	V. SCHWARZ	80	9,8	7,6	1,30
		100	11,7	9,0	1,30
		120	13,1	10,2	1,30
Helabrenner	V. SCHWARZ	80	28,7	41,6	0,70
		100	34,1	46,6	0,70
		120	36,7	50,4	0,70

Acetylenglühlicht. Die unangenehmen Eigenschaften des Acetylens, die Explosivität und die Zersetzlichkeit machen sich bei der Glühlichterzeugung noch stärker geltend als bei der freien Flamme. Nur dann ist es möglich, betriebssichere Blauflammen zu erzielen, wenn die Brenner-
 röhren sehr kleine Querschnitte haben. Dabei muß aber der Injektor recht gut ausgebildet sein, damit eine hinreichende Menge Luft angesaugt wird. Die Mischkammer wird gewöhnlich in den Brennerkopf verlegt. Ein Acetylenbrenner der JULIUS PINTSCH A.-G., Berlin, ist in Abb. 126 im Schnitt dargestellt. Der Injektoreinsatz desselben reicht von der Mitte der Mischkammer bis an die Oberkante der weiten Luftlöcher und ist sehr eng. Der Brennerkopf ist aus feuerfestem Material hergestellt und läßt das Gasluftgemisch aus einem Lochkranz austreten. Bei älteren Brennern, z. B. bei denen von SCHICHT-

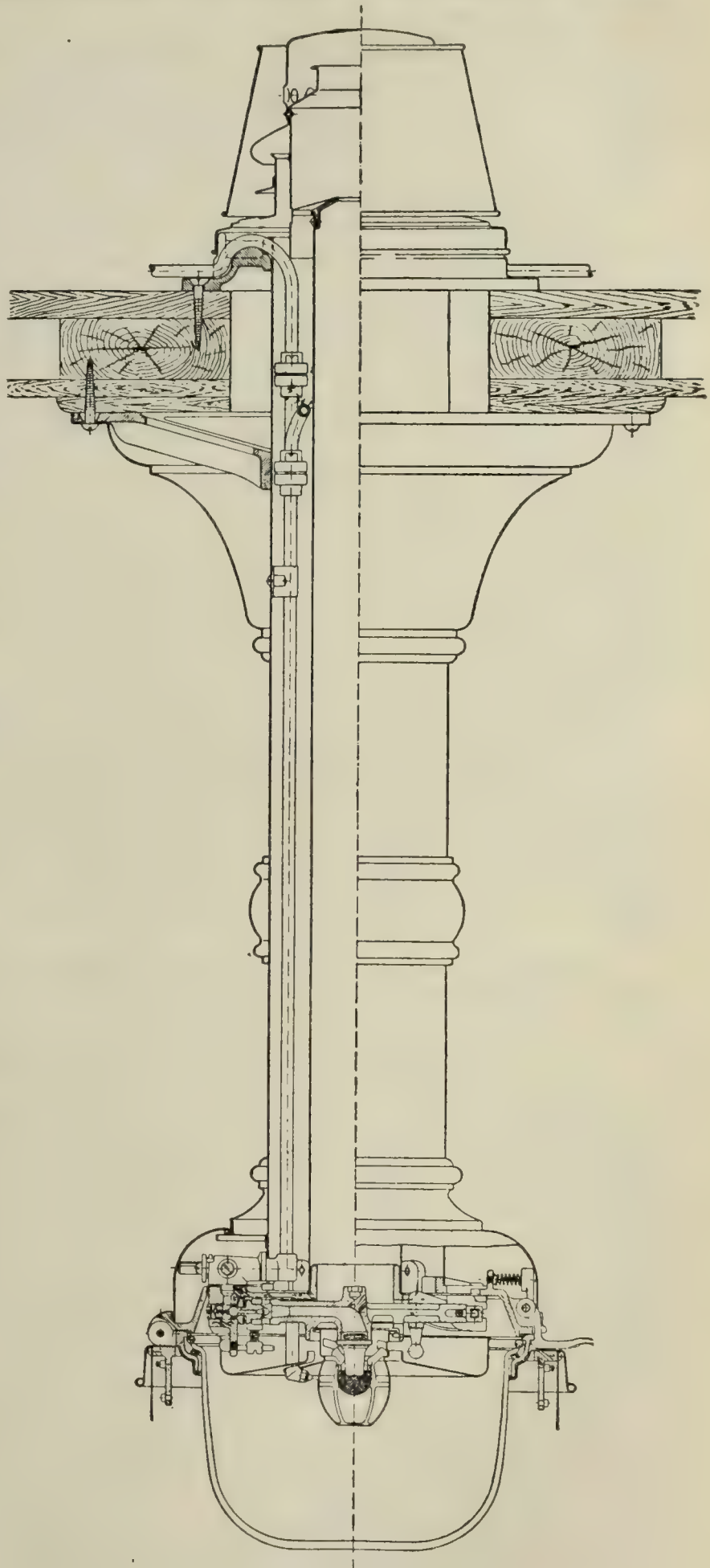
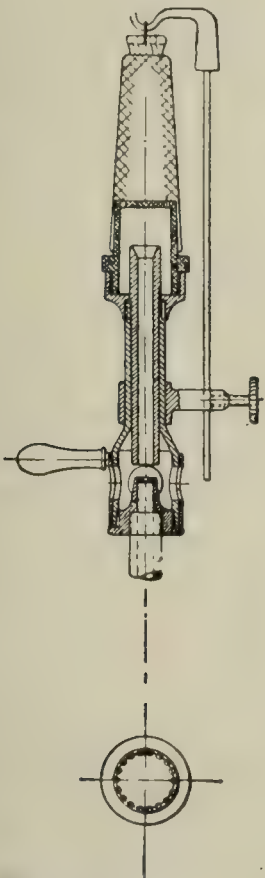


Abb. 127. Waggonlampe für Ölgas.


 Abb. 126. Acetylen-
glühlichtbrenner.

MEYER und von KELLER & KNAPPICH, ist der Brennerkopf oben zusammengezogen, und das Gemisch tritt aus der mittleren Öffnung als einzelner Strahl aus. Da die sehr feinen Düsenlöcher sich leicht verstopfen, pflegt man häufig Staubfilter in die Düsen einzulegen.

VOGEL (l. c.) ermittelte für Acetylenstehlicht bei 15,2 bis 16,7 l Gasverbrauch 67 bis 76 HK, was einem Verbrauch von 0,21 bis 0,23 l für 1 HK-Stunde entspricht. Betriebssichere Acetylenhängelichtbrenner scheinen bisher noch nicht gebaut worden zu sein; wahrscheinlich machen sich bei ihnen die unangenehmen Eigenschaften des Acetylens noch stärker geltend als beim Stehlicht.

Ölgasbrenner. Bis vor etwa fünf Jahren ist das Ölgas ausschließlich mit leuchtender Flamme im Schnittbrenner gebrannt worden, doch hat heute das Glühlicht die Leuchtflammen fast völlig verdrängt. Das Ölgas ist bezüglich seines Luftbedarfs ein Mittelding zwischen Leuchtgas und Acetylen, daher nehmen auch die Ölgasglühlichtbrenner eine Mittelstellung ein. Sie bedürfen eines gut ausgebildeten Injektors, also eines engen Brennerrohrs, das sich nach dem Brennerkopf zur Mischkammer erweitert. Im übrigen ähneln sie den Leuchtgasbrennern weit mehr als den Acetylenbrennern, insbesondere stimmen die Brennerköpfe mit denen für Leuchtgas nahezu überein. Des Ölgasbrenners bedient man sich in erster Linie zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen, ferner auch für Seezeichen, wie Leuchttürme, Leuchtböjen u. dgl. Da man im Eisenbahnwagen heute fast nur noch Hängebrenner benutzt, sei als Beispiel für das Ölgasglühlicht eine zeitgemäße Waggonlampe (Bamag-Berlin) in Abb. 127 wiedergegeben. Ihr Brenner läßt die vorerwähnten Eigentümlichkeiten des Ölgaslichts deutlich erkennen.

Luftgasglühlicht. Das Luftgas, mit Benzindämpfen beladene Luft, auch als Aerogen-, Benoid-, Kanadol- und Pentaïrgas bezeichnet, wird nur zur Erzeugung von Gasglühlicht, u. zw. sowohl in Stehlicht- als auch in Hängelichtbrennern benutzt. Diese Brenner stimmen in ihrem Bau mit denjenigen für gewöhnliches Leuchtgas völlig überein; die einzige Abweichung besteht darin, daß die Düsenlöcher erheblich weiter und die Luftlöcher der Brennerrohre kleiner als bei den Leuchtgasbrennern sind.

Literatur: BERTELSMANN, Lehrbuch der Leuchtgasindustrie. Bd. II. Stuttgart 1911; VOGEL, Handbuch für Acetylen, Braunschweig 1904; VOGEL, Das Acetylen, Leipzig 1911.

Die Lichterzeugung mittels flüssiger Brennstoffe.

Das Verbrennen von Flüssigkeiten zum Zweck der Lichterzeugung reicht, wie wir bereits früher sahen, bis weit ins Altertum zurück. Die Rohstoffe, deren man sich damals und bis hinauf ins 19. Jahrhundert bediente, waren hauptsächlich Pflanzenöle, seltener geschmolzene Fette; in allererster Reihe stand das Rüböl, das sogar jetzt noch stellenweise zur Beleuchtung benutzt wird. Im allgemeinen ist jedoch sowohl das Rüböl, als auch sein Nebenbuhler aus dem Anfang des vorigen Jahrhunderts, das Solaröl, als Beleuchtungsmittel vom Petroleum verdrängt worden. Neben diesem finden wir heute noch als flüssige Leuchtstoffe das Benzin, den Spiritus und in neuester Zeit das Benzol.

Die Lichterzeugung aus Petroleum und aus Benzin nimmt man hauptsächlich derart vor, daß man den Brennstoff mit Dochten ansaugt und ihn dann mit leuchtender, nichtrußender Flamme verbrennt. Das Petroleum- und Benzinglühlicht steht hinter den Leuchtflammenbrennern an Verbreitung noch außerordentlich zurück. Spiritus und Benzol werden dagegen ausschließlich als Glühlicht gebrannt; zwar hat LÜDERSDORF 1834 versucht, sog. Leuchtspiritus, ein Gemisch von 1 Raumteil

Terpentinöl mit 4 Raumteilen Spiritus, als Leuchtstoff einzuführen, doch blieb das ohne Erfolg. Erst die Erfindung des Gasglühlichts hat es ermöglicht, den Spiritus zur Lichterzeugung zu benutzen.

Leuchtflammenlampen. Die an einen guten Leuchtflammenbrenner zu stellenden Forderungen gipfeln darin, daß dem Verbrennungsherde Leuchtstoff und Luft in derart ausreichendem Maße zugeführt werden, daß eine möglichst große, nichtrußende Leuchtflamme entsteht und daß eine nennenswerte Erwärmung oder gar eine Entzündung des Leuchtstoffvorrats ausgeschlossen ist. Die Mittel, diesen Forderungen gerecht zu werden, wechseln mit der Art des Leuchtstoffs. Am einfachsten sind sie bei der Rüböllampe; man braucht das Öl nur mit einem lose gedrehten Baumwollfaden anzusaugen und kann es dann wenige Millimeter über der Ölfäche schon verbrennen, da das Öl in größerer Menge äußerst schwer entzündlich ist. Der Verbrennungsherd läßt sich aber auch gar nicht weit vom Vorratsbehälter entfernen wegen der großen Zähflüssigkeit des Öls. Die Antiklampe der Griechen und Römer, wie die noch heute gebräuchlichen Rüböllampen sind daher flach gebaut. Unmittelbar an den Ölbehälter schließt das kurze, schrägliegende Dochtrohr an, so daß das Öl durch die Kapillarkraft des Dochts nur wenige Zentimeter (3–5) gehoben zu werden braucht. Als Docht benutzt man ein Bündel lose zusammengedrehter, dicker Baumwollfäden. Die Flamme der Rüböllampe darf nur klein sein, da sie sonst leicht rußt. Ihre Lichtstärke beträgt 1–2 *HK*. Das Rüböl zersetzt sich unter dem Einfluß der Flammenwärme und scheidet am Dochtende kohlige Stoffe ab, die zeitweilig durch Abschneiden entfernt werden müssen. Diesen Übelstand kann man durch Mischen des Öls mit etwa 10% Petroleum verringern, auch erhöht man dadurch die Lichtstärke nicht unwesentlich, doch muß man dann die Lampe mit einem kurzen Glaszylinder versehen. Die einfache Rüböllampe wird in Werkstätten und Fabriken, bei Schachtarbeiten u. dgl. benutzt, wo es darauf ankommt, einen schwer entzündlichen Leuchtstoff zu haben, der bei Beschädigung des Ölbehälters nicht Feuer fängt. Mischungen von Rüböl und Petroleum brennt man vielfach in Wagen- und Fahrradlaternen, Warnungslampen an Baugruben u. s. w.

Mittels des Petroleums lassen sich weit höhere Lichtstärken, nämlich 10 bis 30 *HK* erzielen; doch muß man der leichteren Entzündlichkeit des Leuchtstoffs wegen den Verbrennungsherd viel weiter von dem Vorratsbehälter entfernen, was sich auch infolge der Leichtflüssigkeit des Petroleums leicht ausführen läßt. Saughöhen von 10–20 *cm* sind bei Petroleumlampen nichts Seltenes. Als Docht dient allgemein ein ziemlich festes Baumwollgewebe, das in Bandform auf den Markt kommt. Dem Brenner gibt man nach ARGANDS Vorschlag (s. S. 207) die Gestalt einer Röhre, versieht ihn einige Zentimeter unterhalb des Randes mit einem dreieckigen Lufteinlaß und setzt ihn in einen durchbrochenen Metallkorb mit Zylindergalerie ein, so daß von innen und von außen Luft zu der ringförmigen Flamme treten kann. Der Glaszylinder ist unten gekröpft und umso länger, je größer die Flamme ist. Bei Verwendung russischen Petroleums wird er an der Kröpfung noch eingeschnürt, damit die Außenluft scharf in die Flamme hineingeblasen werde. Der gewöhnliche Petroleumbrenner hat 8 bis 12 *HK* Lichtstärke. Zur Erzielung höherer Lichtstärken muß man in den Brenner eine Flammenscheibe einsetzen, die die Flamme nach außen drückt und sie zwingt, Kugelschalenform anzunehmen. Der Zylinder muß dann ausgebaucht werden, um sich der Flammenform anzupassen. Hierdurch kann man größere Petroleummengen rußfrei verbrennen und Licht-

stärken bis zu 40 *HK* erzeugen. Der Petroleumverbrauch beträgt dann stündlich etwa 120 g, also 2,86 g für 1 *HK*.

Benzinlampen sind in ihrem Bau der Hefnerlampe (S. 261) sehr ähnlich und besitzen wie diese einen gewebten Volldocht. Ihre Lichtstärke beträgt 1 bis 2 *HK*. Sie werden hauptsächlich als Sicherheitslampen in Kohlenbergwerken u. dgl. angewandt. Man umgibt die Flamme mit einem weiten Glaszylinder aus starkem Glas, der auf den Verbrennungsvorgang ohne Einfluß ist, und schließt die Lampen oben durch eine doppelte feinmaschige Drahthaube ab. Die Zündung geschieht mit Zündsätzen, die durch ein von außen her zu betätigendes Schlagwerk entzündet werden. Die Lampen sind verriegelt und lassen sich nur mittels eines starken Magneten öffnen. Dochtlose Benzinlampen werden vielfach zur Beleuchtung im Freien für Jahrmarktsbuden, Straßenarbeiten u. s. w. benutzt. Bei ihnen liegt der Brennstoffbehälter höher als der Brenner. Das Benzin fließt letzterem durch ein Rohr zu, wird durch die Flammenwärme verdampft und strömt durch einen Schnittbrenner aus. Auch das Petroleum wendet man manchmal in ähnlicher Weise an. Es wird unter einen Druck von mehreren Atmosphären gesetzt und durch Ausströmen aus einer Düse zerstäubt. Die Staubflamme brennt rußfrei und hell, flackert aber und verursacht viel Geräusch.

Glühlichtlampen. Zur Erzeugung von Glühlicht ist eine gut entleuchtete Blauflamme Vorbedingung, und um diese zu erzielen, muß man den Brennstoff vor der Verbrennung mit Luft mischen. Das setzt aber wiederum voraus, daß der Brennstoff Gasform besitze. Man muß mithin, um mittels flüssiger Leuchtstoffe Glühlicht zu erzeugen, die Flüssigkeiten zunächst verdampfen und den Dampf in üblicher Weise mit Luft gemischt verbrennen. Hieraus ergibt sich von selbst, daß man schwere Öle, besonders Pflanzenöle, die nicht unzersetzt destillierbar sind, zur Glühlichterzeugung nicht verwenden kann, und daß andererseits ein Leuchtstoff unter sonst gleichen Umständen umso geeigneter für den vorliegenden Zweck ist, je leichter er sich verdampfen läßt. Der Bau der Glühlichtlampen für flüssige Leuchtstoffe, der „Dampfglühlichtlampen“, bietet jedoch in allen Fällen, auch beim leichtest verdampfbaaren Leuchtstoff, stets größere Schwierigkeiten als der von Gasglühlichtbrennern, weil man alle an letzteren zu stellenden Forderungen auch beim Dampfglühlicht erfüllen und überdies noch für eine wirtschaftliche, gleichmäßige Verdampfung des Leuchtstoffs sorgen muß.

Diese unbedingt notwendige Verdampfung hat man früher mehrfach durch besondere Heizflammen ausgeführt; doch liegt der Gedanke, sie mittels der Abwärme des Glühlichtbrenners selbst zu bewirken, gar zu nahe, als daß man nicht von Anfang an bestrebt gewesen wäre, ihn in die Praxis umzusetzen. Wird doch nur ein ganz bescheidener Teil der bei der Verbrennung entwickelten Energie in Licht umgesetzt! Und der Heizwert der in Frage kommenden Leuchtstoffe reicht zur Verdampfung sicherlich aus; das zeigt folgende kleine Zusammenstellung:

	Unterer Heizwert für 1 kg	Siedepunkt	Verdampfungswärme für 1 kg
Spiritus, 95 %	6014 <i>W. E.</i>	78°	245 <i>W. E.</i>
Benzol	9600 "	81°	93 "
Benzin	10200 "	30–80°	74 "
Petroleum	10500 "	150–300°	130–190 "

Der Spiritus liefert also beim Verbrennen etwa das Fünfzigfache, die übrigen Leuchtstoffe etwa das Hundertfache der zur Verdampfung erforderlichen Wärme. Zur Übertragung der Verbrennungswärme auf die zu verdampfende Flüssigkeit bedient man sich je nach der Art der Flüssigkeitszubringung verschiedener Ver-

fahren. Wird der Brennstoff durch die Saugkraft eines Dochts gehoben, so entnimmt man die Wärme unmittelbar der Flamme und führt sie durch gutleitende Metallstäbe der Flüssigkeit am Dochtende zu. Diese Wirkung unterstützt man nicht selten noch durch die strahlende Wärme der Flamme. Fließt der Brennstoff jedoch aus einem höherliegenden Gefäß unter eigenem Druck in den Verdampfer oder preßt man ihn durch Luft- oder Kohlensäuredruck dem Verdampfer zu, so bringt man letzteren über dem Brenner an und heizt ihn mit den heißen Flammengasen.

Spiritusglühlichtlampen. Ein treffendes Beispiel für die Verdampfung durch Wärmerückleitung mittels gutleitender Metallteile ist der Spiritusdochtbrenner für Stehlicht, der zugleich die älteste Form des Dampfglühlichts darstellt. In seiner heutigen Gestalt ist er in Abb. 128 wiedergegeben (Rusticusbrenner von EHRICH & GRAETZ-Berlin). Der in der Abbildung nicht gezeichnete Docht ruht unbeweglich zwischen dem inneren Dochtrohr 1 und dem äußeren 2, taucht mit seinem unteren Ende in das Spiritusgefäß, auf das der Brenner aufgeschraubt wird, und endet oben in der Verdampferkammer 3, die mit einer gelochten Platte abgedeckt ist. Auf das äußere Dochtrohr 2 ist ein kräftiger Messingkörper aufgeschraubt, der die Düse 4 und einen seitlichen, in der Zeichnung nicht sichtbaren Einschraubstift zum Löschen der Lampe trägt. Das aus starkem Kupferblech hergestellte Brennerrohr 5 mit den Luftlöchern 6 sitzt auf dem Düsenkörper auf und ragt mit seinem geschlossenen Oberteil in die Flamme hinein. Es mündet mit seitlichen Schlitten in den Brennerkopf 7, der mit einer geschlitzten Kappe 8 abgedeckt ist. Auf das Brennerrohr ist ein kräftiger Kupferstift 9 aufgeschraubt, und dieser trägt den kurzen Magnesiastift 10, den Glühkörperhalter. Der Verdampferraum 3 ist von einer Anheizschale 11 umgeben, in die man durch die kleine Pumpe 12 mittels des Gestänges 13, 14 Spiritus einpumpen kann. Dieser Spiritus wird entzündet und heizt den Verdampfer 3. Die in letzterem entstehenden Dämpfe strömen durch die Düse 4 in das Brennerrohr 5, saugen durch die Luftlöcher 6 Luft an und strömen, mit dieser gemischt, in den Brennerkopf 7, um sich beim Austritt aus dem Sieb 8 an der Anheizflamme zu entzünden. Durch den Kupferstift 9 und das kupferne Brennerrohr 5 wird ein Teil der Verbrennungswärme zum Verdampfer 3 zurückgeleitet und heizt diesen, nachdem die Anheizflamme erloschen ist, so stark, daß die zum Betrieb nötige Spiritusdampfmenge stets zur Verfügung steht. Zum Löschen sperrt man die Düse mittels

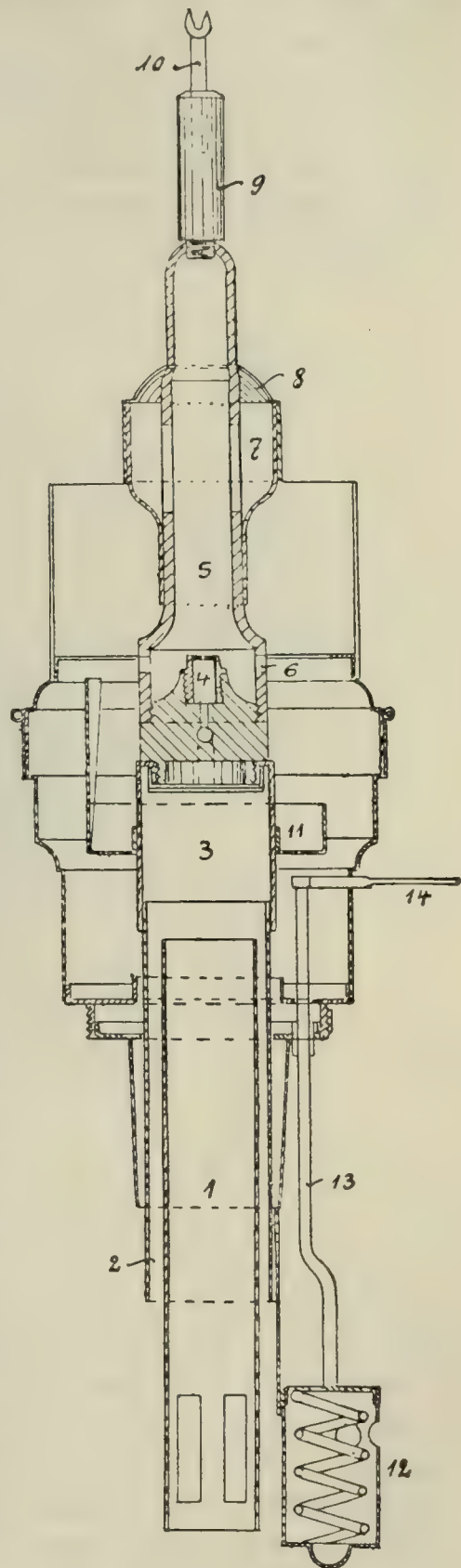


Abb. 128. Spiritusdochtbrenner.

des Einschraubstifts ab, die Flamme erlischt sofort, und die noch vorhandenen Spiritusdämpfe kehren in den Vorratsbehälter zurück, wo sie sich wieder verdichten. Der Glühkörper stimmt mit den Körpern für C-Brenner überein, doch ist er dünner im Garn. Die Lampe liefert etwa 40 *HK* bei einem Spiritusverbrauch von ungefähr 92 g in der Stunde.

Dochtlampen leiden unter dem Übelstand, daß der Docht, auch wenn er noch so locker ist, allmählich verharzt und daß hierdurch die Saugkraft erheblich vermindert wird. Aus diesem Grunde vermeidet man den Docht gern und läßt den Spiritus lieber zufließen. Zu dem Zweck muß man den Spiritusbehälter höher als den Brenner legen, ist dann aber, wie bereits früher bemerkt, imstande, die Abgas-

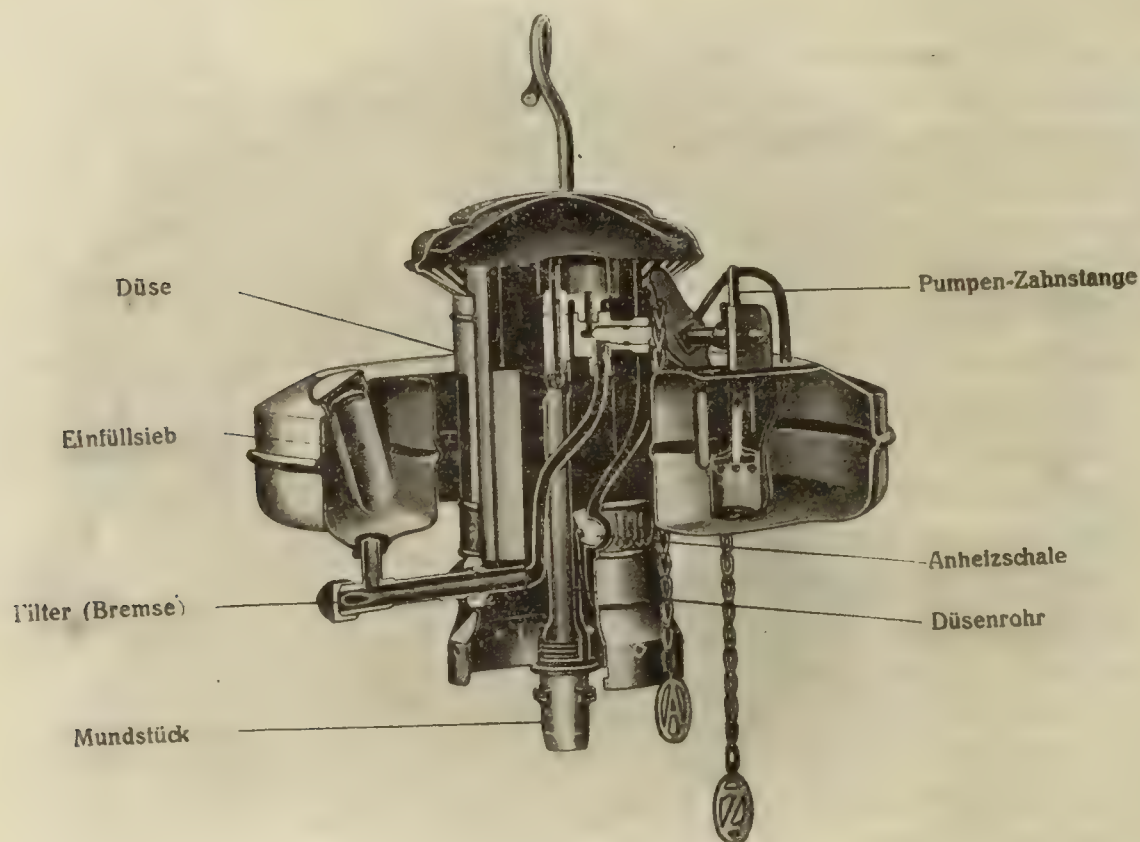


Abb. 129. Spiritushängelicht.

wärme auszunutzen und braucht die Flamme nicht zu stören; denn man kann den Vergaser über die Flamme legen. Solche Lampen sind sowohl für stehendes wie für hängendes Licht gebaut worden. Ein Beispiel für die letztgenannte Art ist die Lipsialampe der HUGO SCHNEIDER A.-G. in Leipzig, die in Abb. 129 mit geöffnetem Gehäuse dargestellt ist. Der Brenner, ein gewöhnlicher Hängelichtbrenner mit Magnesiummundstück, befindet sich inmitten eines Messinggehäuses, und seine Düse ist durch ein kurzes, senkrecht Rohrstück mit einer Sammelkammer für die Spiritusdämpfe verbunden. Von der Sammelkammer führt ein mit einem Absperrhahn versehenes Rohr im schlanken S-Bogen am Brennerrohr derart hinab, daß es völlig im Bereich der heißen Abgase liegt, tritt dann mit seinem wagrechten Unter- teil aus dem Gehäuse aus und ist durch einen kurzen, senkrechten Stutzen mit dem Spiritusbehälter verbunden, der das Gehäuse ringförmig umgibt. Der Spiritusbehälter und dieses Vergaserrohr bilden kommunizierende Gefäße; infolgedessen wird bei geöffnetem Hahn der Spiritus im Vergaser ebenso hoch stehen wie im

Behälter. Unter dem heizenden Einfluß der heißen Flammengase verdampft der Spiritus im Vergaser, die Dämpfe werden im Oberteil überhitzt, sammeln sich in der Kammer unterm Lampendach und fließen durch die Düse zum Brenner, nachdem sie in bekannter Weise Verbrennungsluft angesaugt haben. Um nun zu verhindern, daß zuviel Spiritus in den Vergaser gelangt, ist in den unteren, wagrechten Schenkel eine dicht gewickelte Rolle feinen Messingdrahtnetzes eingeschoben, die sowohl filtrierend als auch bremsend wirkt. Gegenüber dem Eintritt des Vergaserrohrs in das Gehäuse ist eine mit Asbestdocht gefüllte Schale neben dem Brennerrohr angebracht, zu der ein dünnes Röhrchen vom Spiritusbehälter führt. Dieses Röhrchen ist mit einer kleinen, im Behälter angebrachten Pumpe verbunden, und diese Pumpe wird beim Bewegen des Hahnhebels durch eine Zahnstange betätigt. Öffnet man den Hahn, so wird Spiritus in die Anheizschale gepumpt und kann hier von außen entzündet werden. Die Verdampfung des Spiritus im Vergaser beginnt, und das aus dem Brenner ausströmende Gemisch von Dampf und Luft entzündet sich an der Anheizflamme.

Petroleumglühlichtlampen. Auch beim Petroleum kennen wir als ältesten Vertreter die Stehlichtdochtlampe. Sie weicht jedoch von der entsprechenden Spirituslampe ganz erheblich ab. Der Grund dafür liegt in der viel höheren Siedetemperatur des Brennstoffs. Wollte man den Petroleumbrenner so hoch beheizen, daß man einen kleinen Dampfvorrat halten und den Dampf aus einer Düse austreten lassen könnte, so wäre der Docht binnen kurzem völlig zerstört und die Behandlung der Lampe fast unmöglich gemacht. Auch dürfte man es der Explosionsgefahr wegen nicht wagen, den Brenner innerhalb der Saughöhe des Dochts auf 200° und mehr zu erhitzen. Daher hat man einen andern Weg zur Lösung der Aufgabe eingeschlagen. Man bringt in den Bereich der Flamme Metallteile, die das Dochtende bestrahlen und dadurch das Petroleum in kleinen Mengen verdampfen, gleichzeitig saugt man mittels eines hohen Glaszylinders Luft, die sich an den erhitzten Metallteilen vorwärmt, von innen und außen in die ringförmige Flamme hinein und erzielt hierdurch eine blaubrennende, nichtleuchtende Flamme.

In welcher Weise dies praktisch durchgeführt wird, zeigt der in Abb. 130 dargestellte Eugeosbrenner von EHRICH & GRAETZ-Berlin. Sein dichtgewebter Docht ist auf einem Rohr leicht verschiebbar angebracht, das vom hohlen Lampenfuß bis zur Dochtoberkante reicht und oben einen seitlich gelochten, den Docht überragenden Messinghohlkörper trägt. Die Bewegung des Dochts ist oben durch eine Schräge begrenzt. Zwei parallele Blechkegel, die dicht unter dem Dochtende angeordnet sind, bilden einen Ringraum, in den die Luft durch den inneren, gelochten Kegel eintritt, um durch die wagrechte Kante des äußeren Kegels auf die Flamme gelenkt zu werden. Zur Inbetriebsetzung der Lampe hebt man die Zylindergalerie durch Drehen des rechts im Bilde sichtbaren Hebels an und entzündet den Docht.

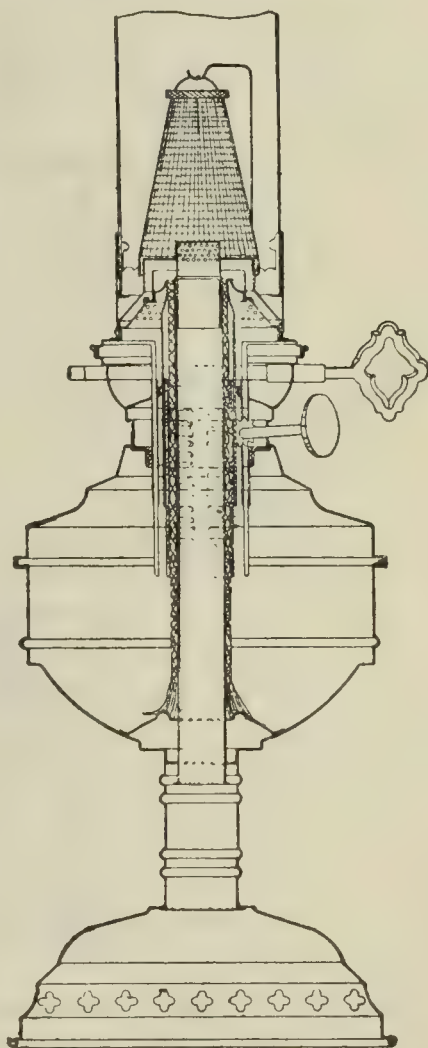


Abb. 130. Petroleumdochtbrenner.

im Wege der heißen Abgase, und der entströmende Dampf wird von dort durch eine Rohrleitung zur Düse geführt. Anfänglich ließ man das Petroleum jedoch nicht wie den Spiritus dem Vergaser unter seinem hydrostatischen Druck zufließen, sondern preßte es unter mehreren Atmosphären Druck in den Vergaser. Bei den ersten Lampen dieser Art befand sich der Ölbehälter unmittelbar unter dem (Stehlicht-)Brenner, später trennte man ihn davon, stellte ihn für sich gegebenenfalls in weiter Entfernung von der Lampe auf und leitete der letzteren das Petroleum durch eine dünne Druckleitung aus Messing zu. Eine für die letztgenannte Betriebsart bestimmte Bauart, die bekannte Keroslampe der HUGO SCHNEIDER A.-G., ist in Abb. 131 dargestellt. Die Petroleumzuleitung wird unten an den Vergaser angeschlossen. Das Petroleum fließt zunächst durch ein weites, senkrechtcs Rohr, das mit der „Bremse“, der bereits früher erwähnten, bei allen dochtlosen Lampen gebräuchlichen Rolle aus Drahtgaze, ausgefüllt ist. Der obere Teil des Filterrohrs liegt bereits dicht am Brenner und wird so stark beheizt, daß das Öl verdampft. Der Dampf tritt in die dicht über dem Glühkörper liegende Vergaserkugel ein, wird hier überhitzt und durch ein enges Röhrchen zur Düse geführt. Zum Anwärmen des Vergasers ist unten in der Laterne eine Stufenpfanne angebracht, die vom Spiritusfüllring aus, der die Regenhaube der Laterne umgibt, mit Spiritus beschickt wird, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, solche Lampen mit Petroleum vorzuwärmen. Den Petroleumzufluß darf man erst öffnen, wenn der größte Teil des Spiritus verbrannt ist, was etwa zwei Minuten erfordert. Den zur Pressung des Petroleums erforderlichen Druck gibt man mittels einer kleinen Kohlensäurebombe, die in das Druckgefäß eingesetzt wird.

Die Zuführung des Petroleums durch Leitungen unter Druck hat den Vorzug, daß man von einem Behälter aus mehrere Lampen betreiben kann. Will man dagegen Einzellampen benutzen, so sind die Lampen mit Flüssigkeitsdruck ihrer Billigkeit wegen vorzuziehen. Ein Beispiel für diese Art ist die Saxonialampe der HUGO SCHNEIDER A.-G., Abb. 132. Um die erforderliche Druckhöhe zu ermöglichen, ist die Lampe sehr lang gehalten und wird dicht unter der Abzugkappe vom Petroleumbehälter ringförmig umfaßt. Das Petroleum durchfließt erst einen Hahn und darauf ein wagrecht liegendes Filterrohr, das zum Teil schon nahe der Flamme liegt und als Verdampfer dient. Der Dampf tritt dann in den kegelförmig aufgewickelten Vergaser ein, der sich dicht über dem Glühkörper befindet, und fließt überhitzt zur Düse ab. Der zur Inbetriebsetzung nötige Spiritus wird durch eine über dem Reflektor sichtbare Klappe in die Anwärmschale gegossen, die sich teilweise sichtbar unter dem Verdampfer befindet.

Derartige Lampen baut man heute auch für Hängelicht, zieht jedoch die Anwendung von höherem Druck, der z. B. durch eine Luftpumpe gegeben wird, vor, um die übermäßigen Längen der Schornsteine zu vermeiden.

Benzin- und Benzolglühlichtlampen.

Das Benzin steht in bezug auf unser Thema dem Spiritus näher als dem Petroleum, da es einen niedrigeren Siedepunkt und eine hohe Dampfspannung besitzt. Seine Verdampfungswärme ist fast gleich der Hälfte, sein Heizwert beinahe gleich dem Doppelten der entsprechenden Werte des Spiritus, so daß man es mit Leichtigkeit zur Glühlichterzeugung benutzen kann, u. zw. in allen Fällen unter Anwendung von Düsen. Ein Stehlicht-Dochtbrenner für Benzinglühlicht von FRITZ ALTMANN, Berlin, ist in Abb. 133 wiedergegeben. Er wird auf einen gewöhnlichen Tischlampenbehälter aufgeschraubt und saugt das Benzin durch den Docht 2 an.

Die Metallkörper 15, 15a leiten die Wärme von der Flamme zurück, das Benzin verdampft, und der Dampf strömt aus der Düse 7 in das Brennerrohr 20a, um, mit Luft gemischt, von der Seite in den Brennerkopf 20–23 einzutreten. Zum Anwärmen führt man in den Brennerkorb eine brennende, spiritusgetränkte Asbestlunte ein, wärmt damit den Verdampfer vor und entzündet die Benzindämpfe oben am Lampenzylinder. Zum Löschen dreht man das Rädchen 10–13 und verschließt dadurch die Düse 7 mit der Nadel 27. Die Firma führt diesen Brenner auch dochtlos mit hochliegendem Benzinbehälter aus, wie Abb. 134 zeigt. Düse und Brennerrohr sind hierbei in der Mitte des Brenners angebracht. Das Rohr 2 ist in bekannter Weise mit einer bremsenden Filtermasse ausgefüllt. Die Leitung von dem hochliegenden Benzinbehälter wird bei 1 angeschlossen.

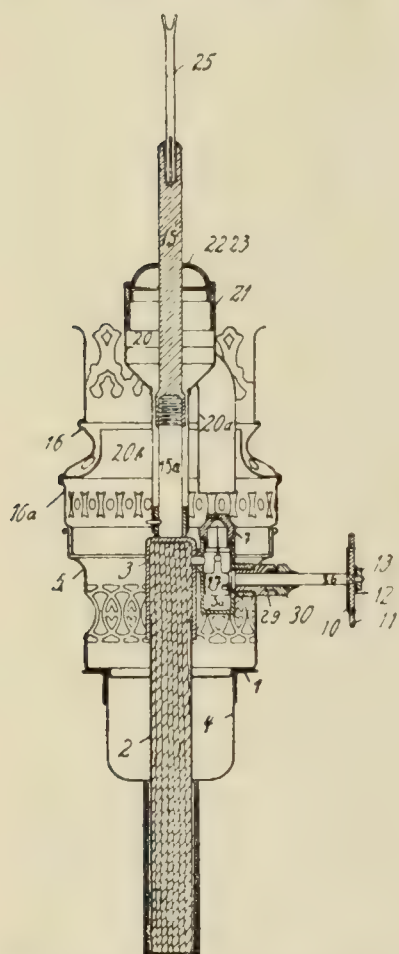


Abb. 133. Benzindochtbrenner.

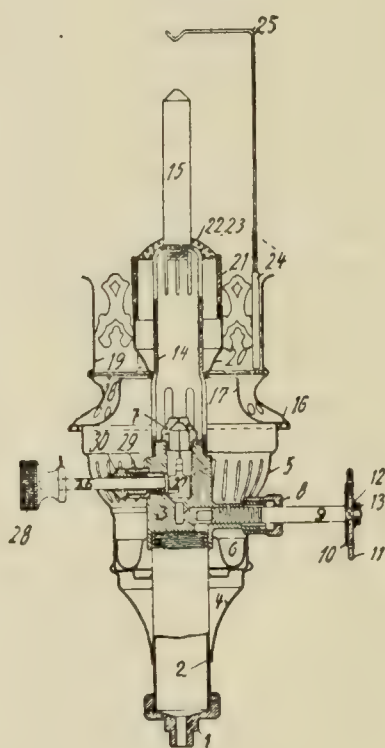


Abb. 134. Benzinstehlichtbrenner ohne Docht.

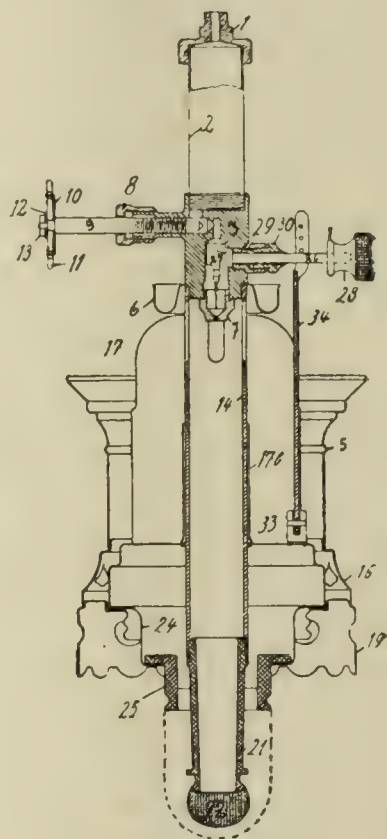


Abb. 135. Benzinhängelichtbrenner.

Diesem Brenner im Grundzug ähnlich ist auch der Hängelichtbrenner, Abb. 135, der gleichen Firma ausgeführt. Das bei 1 eintretende Benzin durchfließt das Bremsrohr 2 und wird durch den massiven Körper 3 verdampft. Der Dampf tritt in die Düse 7 ein, saugt im Brennerrohr 14 Luft an und tritt aus dem Siebkopf 22 aus. Zum Anwärmen füllt man Spiritus in die Ringschale 6 und entzündet ihn. Durch Drehen des Knopfes 28 schiebt sich Nadel 27 in die Düse und löscht den Brenner.

Weit einfacher ist der Brenner Abb. 136 der HUGO SCHNEIDER A.-G. Das Benzin tritt durch das Bremsrohr 1 von der Seite her zu und wird teils in diesem, teils im Körper 2 durch die Abgaswärme verdampft. Der Benzindampf saugt die Verbrennungsluft durch Röhren 5 an, die quer durch den Abzugsschlot geführt sind und im Lampenmantel endigen. Die Anheizschale 6 dient zur Aufnahme des Vorwärmspiritus.

Benzollampen werden zurzeit von der DEUTSCHEN BENZOLPRESSLICHT-GESELLSCHAFT und der OXYBENZLICHT-GESELLSCHAFT, beide zu Berlin, hergestellt. Sie stimmen in ihrem Bau grundsätzlich mit den Preßpetroleumlampen überein. Das Benzol wird durch dünne Leitungen unter 2 *Atm.* Druck zugeführt, durchfließt ein Filter und tritt in den Vergaser ein, der um das Brennerrohr herumgewunden ist. Der Dampf strömt dann aus einer Düse in den Brenner ein.

Lichtmessung.

Da man unter „Licht“ diejenigen transversalen Schwingungen des hypothetischen Äthers versteht, die beim Auftreffen auf die Netzhaut des menschlichen Auges eine „Lichtempfindung“ hervorrufen und, nebenbei bemerkt, eine Wellenlänge von $0,4\text{--}0,8\ \mu$ haben, so kann die Messung des Lichts nur mittels des menschlichen Auges geschehen. Die mehrfach aufgetauchten Vorschläge, das Licht

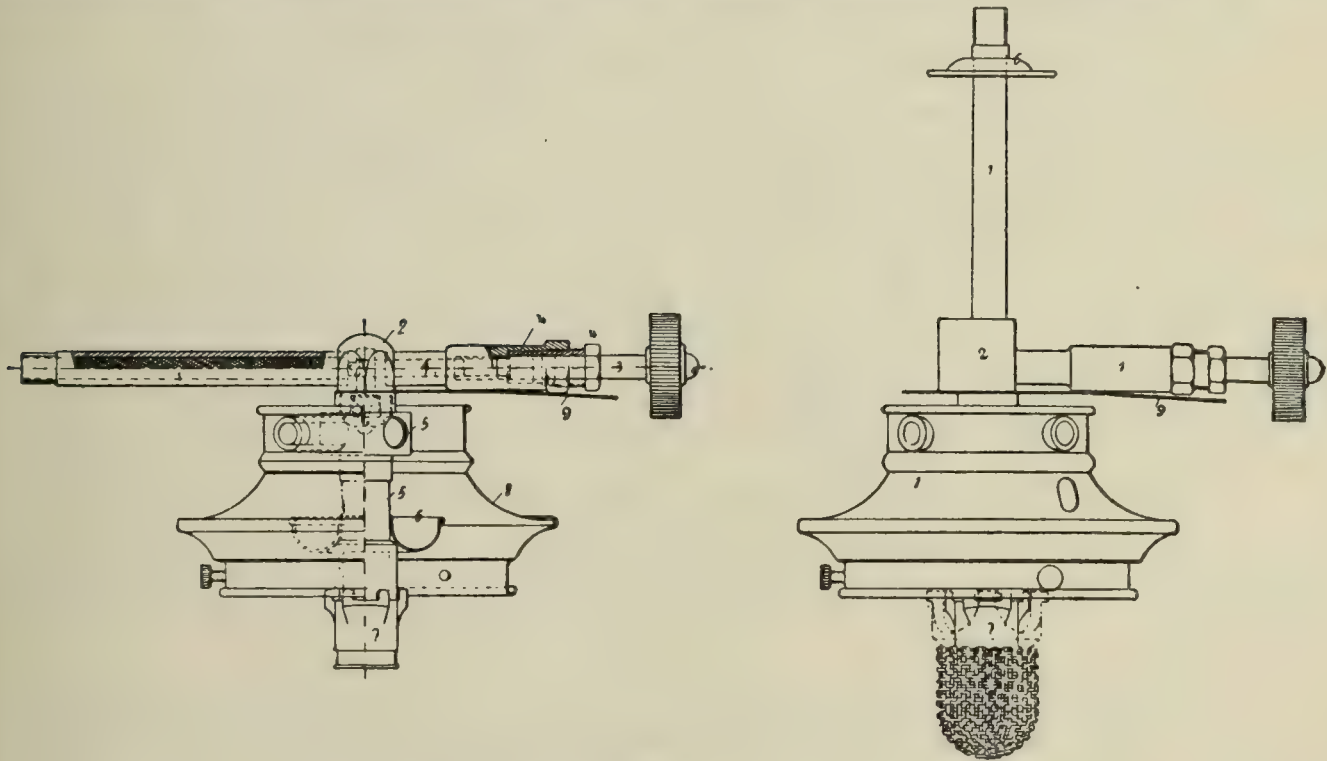


Abb. 136. Benzinhängelichtbrenner von SCHNEIDER.

mit Hilfe der Lichtmühle, der Selenzelle oder der photographischen Platte zu messen, hatten vom Anfang an keine Aussicht auf Erfolg, da die genannten Mittel auch durch andere als Lichtstrahlen beeinflusst werden. Aus diesem Grunde geschieht die Lichtmessung ausschließlich dadurch, daß man mit dem Auge die zu messende Lichtquelle mit einer Lichtquelle von bekannter Stärke vergleicht.

Die für die Lichtmessung in Frage kommenden Grundbegriffe sind: Lichtstärke, Lichtstrom und Beleuchtungsstärke.

Lichtstärke nennt man diejenige Wirkung, die eine Lichtquelle in irgend einer bestimmten Richtung im Abstand der Längeneinheit (1 *m*) auf eine rechtwinklig zur Strahlrichtung angebrachte Wand ausübt. Sie wird mit *I* bezeichnet. Der Begriff „Lichtstärke“ muß stets durch die Angabe des Winkels, auf den sie sich beziehen soll, ergänzt werden. Man unterscheidet:

I_h = Lichtstärke in wagrechter Richtung.

$I_{\alpha s}$ = Lichtstärke unter $\angle \alpha$ gegen die Wagrechte nach oben.

$I_{\alpha i}$ = Lichtstärke unter $\angle \alpha$ gegen die Wagrechte nach unten.

I_o = Mittlere räumliche Lichtstärke.

I_{\cup} = Mittlere untere halbräumliche Lichtstärke.

I_{\cap} = Mittlere obere halbräumliche Lichtstärke.

$I_{m\alpha s}$ = Höchste Lichtstärke unter $\angle \alpha$ gegen die Wagrechte nach oben.

$I_{m\alpha i}$ = Höchste Lichtstärke unter $\angle \alpha$ gegen die Wagrechte nach unten.

Die deutsche Einheit der Lichtstärke ist die Hefnerkerze *HK*, die wagrechte Lichtstärke der Hefnerlampe.

Lichtstrom heißt die gesamte, innerhalb eines räumlichen Winkels ω ausgestrahlte Lichtmenge Φ , also $\Phi = I \cdot \omega$ oder die gesamte Lichtmenge, die eine Fläche S in der Entfernung r von einer Lichtquelle empfängt: $\Phi = \frac{I}{r^2} \cdot S$. Denkt man sich die Lichtquelle von einer Kugelfläche umgeben, so empfängt diese Kugel-
fläche die gesamte, von der Lichtquelle ausgesandte Lichtmenge, den Lichtstrom $\Phi = 4\pi \cdot I$. Die Einheit des Lichtstroms ist die von 1 *HK* innerhalb des räumlichen Winkels $\omega = 1$ ausgestrahlte Lichtmenge, das Lumen *Lm*.

Beleuchtungsstärke ist die Größe des Lichtstroms im Verhältnis zur Größe der bestrahlten (beleuchteten) Fläche in *qm* oder die Größe der Lichtstärke im Verhältnis zum Quadrat des Abstands der Fläche von der Lichtquelle. Sie wird mit E bezeichnet, und es ergibt sich für sie: $E = \frac{\Phi}{S} = \frac{I}{r^2}$. Die Einheit der Beleuchtungsstärke ist das Lux *Lx*, d. i. die Beleuchtung einer Fläche unter rechten Winkeln durch 1 *HK* in 1 *m* Entfernung.

Daneben kennt man noch den Begriff der Flächenhelle, d. h. der Eigenstrahlung einer leuchtenden Fläche: $e = \frac{I}{s}$. Ihre Einheit ist die Strahlung von 1 *HK* für 1 *qcm*. Schließlich bezeichnet man als Lichtabgabe die von einer Lichtquelle in der Zeiteinheit (Stunde) T ausgestrahlte Lichtmenge $Q = \Phi T$ mit der Einheit „Lumenstunde“.

Lichteinheit. Als Einheit der Lichtstärke kann man jede Lichtstärke benutzen, die sich an allen Orten und von jedem Beobachter in der gleichen Stärke herstellen läßt. Praktisch brauchbar ist jedoch nur eine Lichteinheit, die leicht zu erzeugen ist. Die vielen Einheitslampen, die bis jetzt vorgeschlagen worden sind, lassen sich in zwei Gruppen: Glühkörperlampen und Flammenlampen teilen. Die Glühkörperlampen sind in erster Linie für wissenschaftliche Zwecke bestimmt. Ihr Leuchtkörper ist zumeist Platin. So wendet SCHWENDLER (*Z. f. ang. Elektr.-Lehre* 1880, 14) ein Platinblech an, das von einem elektrischen Strom bestimmter Stärke durchflossen wird. Derselbe Gedanke liegt der Lampe von LUMMER und KURLBAUM (*B.* 1894, 229; *El. Ztsch.* 1894, 475) und der von PETAVEL (*Electr.* 1902/03, 1012) zu grunde. VIOLLE (*C. r.* 1879, 171; 1881, 866. *A. ch.* 1884, 373) will das Licht erstarrenden Platins, SIEMENS (*El. Ztschr.* 1884, 244; 1888, 455) dasjenige schmelzenden Platins als Lichteinheit benutzen. Von diesen Vorschlägen hat keiner dauernden Erfolg gehabt. Doch scheint es nach Mitteilungen von WARBURG von der Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft, als ob man mittels des „schwarzen Körpers“, des Hohlraumstrahlers nach LUMMER (*Phys. Z.* 1901/02, 97), zu einer leicht herstellbaren, wissenschaftlich brauchbaren Lichteinheit kommen sollte.

Für praktische Zwecke lassen sich bis jetzt nur Flammeneinheitslampen verwenden. Als älteste derselben sind die Kerzen anzusehen, die gleichzeitig aber auch die ungenauesten sind. In England wird heute noch die London Standard

Spermaceti Candle, aus reinem Walrat bestehend, benutzt, und in Deutschland findet man gelegentlich noch die deutsche Vereinsparaffinkerze von 1868; im allgemeinen bedient man sich jedoch der Kerzen nicht mehr. Die amtlich anerkannte deutsche Einheitslampe ist die nach HEFNER V. ALTENECK benannte Hefnerlampe (*J. G.* 1884, 73; 1886, 3; 1887, 489; *El. Ztschr.* 1884, 20), eine Dochtlampe, die mit Amylacetat gespeist wird.

In Abb. 137 ist die Hefnerlampe im Schnitt dargestellt. Sie besteht aus einem geschwärzten Messinggefäß *A* mit eingeschraubtem Einsatz *B*, der einen doppelwirkenden Dochttrieb *g*, *b*, *f*, *w*, *e* und ein Dochtrohr *C* mit der Staubkappe *D* trägt. Um die Oberkante des Einsatzes *B* greift ein platter Ring *h*, an dem eine Blende und ein Flammenvisier *i* *K* befestigt ist. Zum Gebrauch zieht man in das Neusilberrohr *C* einen gewebten Volldocht aus Baumwolle ein und füllt das Gefäß *A* mit chemisch reinem Amylacetat. Die Hefnerlampen werden von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft, mit Stempel versehen und durch einen Eichschein beglaubigt.

Als Einheit der Lichtstärke, Hefnerkerze *HK*, gilt die wagrechte Lichtstärke der in ruhig stehender, reiner Luft brennenden Hefnerflamme, wenn die Lampe mindestens 10 Minuten lang gebrannt hat und die Flamme, vom oberen Dochtrohrende bis zur Spitze gemessen, 40 mm hoch ist. Diese Höhe wird mittels des Flammenvisiers geprüft. Bei der Messung soll der Luftdruck 760 mm, die Luftfeuchtigkeit 8,8 l betragen. Weichen diese Werte ab, so hat man die Lichtstärke nach der Formel:

$$HK = 1,000 + 0,006 (8,8 - E) - 0,0001$$

(760 - *b*) richtig zu stellen, wobei *E* den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in l Wasserdampf für 1 cbm und *b* den Luftdruck in mm Quecksilber darstellen. Bei gewöhnlichen Messungen braucht diese Korrektur nicht berücksichtigt zu werden, während die Flammenhöhe sehr genau eingestellt werden muß, da eine Abweichung von 1 mm bereits einen Fehler von 3% verursacht.

In Frankreich wird seit 1842 die von REGNAULT und DUMAS empfohlene Carcellampe als Einheitslampe benutzt. Sie besitzt ebenfalls einen Docht und wird mit gereinigtem Colzaöl (Sommerrapsöl) gespeist, von dem sie stündlich 42 g verbrauchen soll.

Die englische Einheitslampe ist die von VERNON HARCOURT (*Ch. N.* 1877, 103; *J. G.* 1888, 1133; 1898, 653) angegebene Pentanlampe, die mit Docht versehen für eine Kerze, ohne Docht für 10 Kerzen Lichtstärke gebaut wird. Letztere ist die am meisten gebräuchliche Lampe.

Die verschiedenen heute gebräuchlichen Lichteinheiten verhalten sich folgendermaßen zueinander.

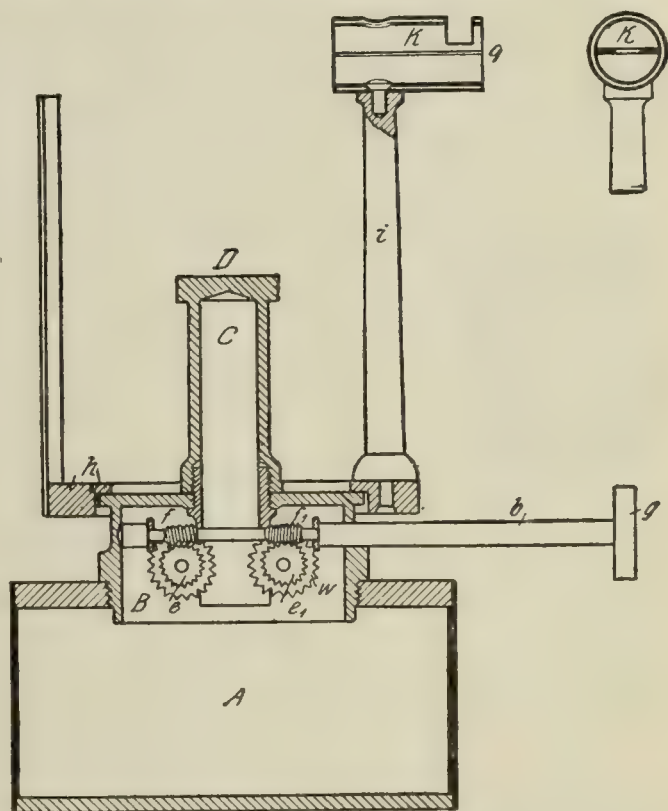


Abb. 137. Hefnerlampe.

Lichtstärke, gegeben in	Faktoren zur Umrechnung in:			
	HK	VK	englische Kerzen	Carcel
Hefnerkerzen, <i>HK</i>	1,000	0,833	0,915	0,093
Vereinskerzen, <i>VK</i>	1,200	1,000	1,098	0,112
Englische Kerzen (Pentaneinheiten) . . .	1,095	0,912	1,000	0,102
Carcel	10,750	8,950	9,800	1,000

Für die praktische Lichtmessung pflegt man nur ausnahmsweise die Einheitslampen selbst anzuwenden. Die Glühkörperlampen sind dazu zu schwerfällig und zu kompliziert und die Flammenlampen setzen eine unbewegte, sehr reine Zimmerluft voraus, die nur in den wenigsten Fällen während des Versuchs dauernd erhalten werden kann. Auch sind die Einheitslampen zu lichtschwach, um zum Messen starker Lichtquellen benutzt werden zu können. Aus diesen Gründen bedient man sich allgemein sog. Zwischenlichtquellen, das sind Lampen, die mittels der Einheitslampe gemessen werden und in ihrer Lichtstärke eine Zeitlang konstant bleiben. Als Zwischenlichtquellen werden hauptsächlich Petroleumlampen (ohne Brennscheibe), Benzinlampen, kleine, stehende Gasglühlichtbrenner (Juwelbrenner S. 212) und elektrische Glühlampen verwendet. Die Petroleumlampen und Benzinlampen regelt man 20 Minuten nach dem Anzünden derart ein, daß sie dicht vor dem Rußen stehen, sie bleiben dann oft stundenlang konstant, doch ist es unbedingt nötig, sie vor und nach jedem Versuch mit der Hefnerlampe zu messen.

Will man Juwelbrenner benutzen, so muß man den Glühkörper vorher mehrere hundert Stunden lang brennen lassen, damit er sich während des Versuchs nicht mehr merklich ändert. Der Brenner darf keine Regeldüse besitzen, das Gas muß ihm aus einem Versuchsgasbehälter oder durch einen Druckregler unter dauernd gleichem Druck zugeführt werden. Wie die Petroleumlampe muß man auch den Juwelbrenner vor und nach dem Versuch mit der Hefnerlampe messen; doch kann man ihn etwa 5 Stunden hintereinander ohne Nachprüfung benutzen.

Als beste Zwischenlichtquellen sind elektrische Kohlefadenglühlampen, nachdem sie 100 Stunden gebrannt haben, anzusehen. Läßt man sie mit erheblicher Unterspannung brennen, so kann man sie viele Jahre lang benutzen und braucht sie nur vierteljährlich einmal mit der Hefnerlampe zu vergleichen. Am vorteilhaftesten sind Lampen mit bügelförmigem Faden, sie dürfen jedoch nur so weit belastet werden, daß sie weniger als die Hälfte ihrer normalen Lichtstärke geben. Metallfadenlampen, die von vielen so sehr gerühmt werden, haben sich bei den Versuchen des Verfassers nicht bewährt. Den Lampenstrom mißt man zweckmäßig mit einem Ampèremeter, das in $\frac{1}{100}$ Ampère geteilt ist, da geringe Abweichungen in der Stromstärke wesentliche Abweichungen in der Lichtstärke verursachen.

Photometer. Um die Lichtstärke einer Lichtquelle zu bestimmen, vergleicht man sie durch das Auge mit einer Einheitslampe oder Zwischenlichtquelle bekannter Lichtstärke. Das Auge ist jedoch nicht imstande, durch unmittelbares Anschauen die Verschiedenheit zweier Lichtquellen zahlenmäßig festzulegen, selbst geübte Beobachter begehen dabei oft große Fehler. Für Helligkeitsunterschiede beleuchteter Flächen ist unser Sehapparat viel empfindlicher und vermag noch eine Abweichung von 1 % mit Sicherheit festzustellen; aber auch in diesem Fall ist eine zahlenmäßige Angabe des Unterschieds nicht möglich. Aus diesem Grunde nimmt man die Messung derart vor, daß man zwei nebeneinanderliegende, weiße Flächen durch

die beiden zu vergleichenden Lichtquellen beleuchtet und dann die stärkere von ihnen meßbar so weit schwächt, bis beide Flächen gleich stark beleuchtet erscheinen. Die meßbare Schwächung der Beleuchtung geschieht meistens durch Entfernung der Lichtquelle von der beleuchteten Fläche, und man berechnet dann die Lichtstärke nach dem Entfernungsgesetz: $I_2 = I_1 \frac{r_2^2}{r_1^2}$, wobei I_1 die Lichtstärke der Vergleichslampe, I_2 die gesuchte Lichtstärke, r_1 und r_2 die zugehörigen Entfernungen der Lichtquellen von den beleuchteten Flächen darstellen.

Das erste Photometer ist von BOUGUER (Essai d'optique, Paris 1729) angegeben worden. Es bestand aus einem weißen Schirm, der durch eine geschwärzte Scheidewand in zwei Teile geschieden wurde. Man beleuchtete die beiden Felder mit den zu vergleichenden Lichtquellen und verschob die stärkere Lichtquelle, bis Gleichheit erreicht war. LAMBERT (Photometria sive de mensura et gradibus luminis colorum et umbrae 1760) entwarf statt dessen mittels der Lichtquellen zwei Schatten eines Stabs auf den Schirm und verschob die Lichtquellen, bis die Schatten gleich tief waren. Dies Schattenphotometer verfiel bald der Vergessenheit, während

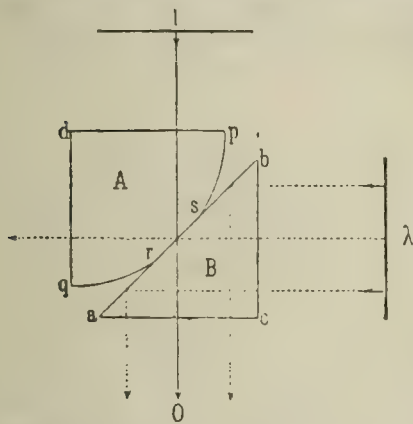


Abb. 138. LUMMER-BRODHUN-Photometer.

BOUGUERS Photometer weiter ausgebildet wurde. Man bemühte sich zunächst, die trennende, dunkle Zone zwischen den beiden Vergleichsfeldern zu beseitigen. RITCHIE (Ann. of Phil. [3] 1,174) stellte die beiden Lichtquellen in eine Achse, brachte zwischen ihnen zwei unter 45° gegeneinander geneigte Spiegel an, die sich in einer Kante berührten, und fing die Spiegelung auf einer Mattglas-scheibe auf, so daß auf dieser die

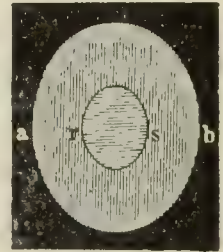


Abb. 139.
LUMMER-BRODHUN-Photometer.

beiden Vergleichsfelder nebeneinander lagen. Später ersetzte er die Spiegel durch einen keilförmigen Photometerschirm und beobachtete dessen Flächen.

Einen Fortschritt von größter Bedeutung machte die Lichtmessung durch BUNSENS Fettfleckphotometer. Macht man einen weißen, undurchsichtigen Papierschirm an einer Stelle durch Einfetten durchscheinend und beleuchtet ihn von einer Seite her, so wird die der Lichtquelle zugewandte Fläche a , soweit sie undurchsichtig ist, das Licht reflektieren, also hell erscheinen. Der Fettfleck läßt hingegen das Licht durch, bleibt also dunkel. Beleuchtet man den Schirm auch von der andern Seite b her, so tritt hier dieselbe Erscheinung ein, doch macht sich hier auch das Licht geltend, das von a her durch den Fettfleck hindurch dringt. Sobald das von a her durch den Fettfleck durchscheinende Licht eben so stark ist, wie das auf der Seite b reflektierte, wird der Fettfleck nicht mehr sichtbar sein. Diesen Satz kann man derart umkehren, daß, sobald der Fettfleck nicht mehr sichtbar ist, die Beleuchtung beider Seiten des Schirmes gleich stark sein muß. Ganz genau trifft das nicht zu, da die beim Passieren der gefetteten Stelle absorbierte Lichtmenge nicht gleich der bei der Reflektion absorbierten ist. Auch sind die beiden Seiten des Papierschirms nie ganz gleich. Letzterem Umstand trägt man Rechnung, indem man beide Seiten gleichzeitig mittels eines RÜDORFFSchen Winkelspiegels beobachtet.

LUMMER und BRODHUN (Z. Instr. 1889, 23, 41; 1892, 41) haben die mannigfachen Nachteile des BUNSENSchen Papierschirms dadurch vermieden, daß sie als

Lichtauffangefläche einen Gipsschirm, als Fettfleck die in Abb. 138 dargestellte Prismenkombination, eine Art „künstlichen Fettflecks“ benutzen. Von den beiden Glasprismen A und B ist A mit einer kugeligen Hypotenusenfläche $p q$ versehen, die bei $r s$ eben angeschliffen ist. Mit dieser Fläche $r s$ ist A so fest gegen die ebene Hypotenusenfläche $a b$ von B gepreßt, daß sich an der Berührungsstelle keine Luft befindet. l und λ sind zerstreuleuchtende Flächen (Gipsschirme). Das von l kommende Licht fällt auf die Kathetenfläche $d p$ und gelangt zur Hypotenusenfläche $p q$. Diejenigen Strahlen, die den gebogenen Teil $p s$ und $r q$ treffen, werden seitlich abgelenkt, die auf die ebene Fläche $r s$ fallenden gehen dagegen in das Prisma B über und treten aus dessen Kathetenfläche $a c$ aus. Die von λ auf $b c$ fallenden Strahlen werden an der Hypotenusenfläche $a r$ und $s b$ nach $a c$ hin abgelenkt, diejenigen Strahlen, die auf den Teil $r s$ treffen, gehen dagegen in das Prisma A über und treten bei $d q$ aus. Schaut man nun von O aus auf die Kathetenfläche $a c$, so erblickt man das Bild Abb. 139, dessen mittlerer Teil $r s$ von l beleuchtet wird, während die Ringfläche $a b$ ihr Licht von λ erhält. Für die Zwecke der praktischen Lichtmessung fängt man das Licht der beiden miteinander zu vergleichenden Lichtquellen auf den Flächen eines einzigen Gipsschirms auf und reflektiert das Licht dieser Flächen durch Spiegel auf die LUMMER-BRODHUNSche Prismenkombination.

Die beschriebenen Photometer werden bei der Lichtmessung derart zwischen den zu vergleichenden Lichtquellen verschoben, daß ihr Gesichtsfeld in seiner ganzen Ausdehnung gleichmäßig hell erscheint; sie werden auf Gleichheit eingestellt, daher bezeichnet man sie als Gleichheitsphotometer. Mit ihnen kann man nur gleich- oder sehr ähnlichfarbige Lichtquellen vergleichen. Starke Farbenunterschiede beeinträchtigen die Genauigkeit der Messung erheblich, weil das Auge durch den Farbenunterschied zu sehr gestört wird. Unsere heutigen Lichtquellen weichen jedoch in der Lichtfarbe sowohl von der Vergleichslampe als auch untereinander stark ab. Um sie zu messen, muß man sog. Kontrastphotometer anwenden. Nach dem Vorschlage von LUMMER und BRODHUN schwächt man bei ihnen einen Teil des Lichts jeder Lichtquelle durch Absorption mittels Glasstreifen, so daß statt zweier Photometerfelder deren vier entstehen. Eine Gleichheit des Gesichtsfeldes kann dann nicht mehr erzielt werden; man muß vielmehr derart einstellen, daß die beiden geschwächten, dunkleren Felder gleich stark neben den helleren, ungeschwächten erscheinen.

Ein sehr brauchbares Kontrastphotometer, dasjenige BECHSTEINS, ist in Abb. 140 in zwei zueinander senkrechten Längsschnitten dargestellt. Seine Lichtauffangefläche ist der Gipsschirm G , der von den Lichtquellen I_1 und I_2 beleuchtet wird. Das zerstreute Licht der Gipsflächen gelangt durch die Reflektionsprismen $P_1 P_2$ zur Linse S , wird von der in Brennweite von S stehenden Linse O aufgenommen, durch die beiden gekreuzten Zwillingsprismen $Z_1 Z_2$ in vier Felder zerlegt und von der Lupenlinse L auf den Augendeckel A geworfen. Vor der Linse S sind zwei Glasstreifen $K_1 K_2$ derart angebracht, daß das obere Feld des Lichts von I_1 und das untere Feld des Lichts von I_2 durch Absorption geschwächt werden, wie es das Kontrastschema Abb. 141 zeigt. In der Gleichheitsstellung erblickt man von A aus das Bild Abb. 142, in dem sich die geschwächten Felder 1 und 3 gleich stark von den ungeschwächten 2 und 4 abheben. Verschiebt man das Photometer nach links, so werden 1 und 2 dunkler, verschiebt man nach rechts, treten 3 und 4 dunkler hervor. Mit den Kontrastphotometern läßt sich genauer

als mit Gleichheitsphotometern messen, ihr Ablesefehler beträgt bei geübten Beobachtern $0,25 - 0,30\%$.

Zur Ausführung der Lichtmessung ordnet man sowohl die Lichtquellen wie das Photometer auf einer sog. Photometerbank Abb. 143 verschiebbar an und stellt zwischen ihnen Blenden, mit schwarzem Samt bezogen, auf, um Reflektion u. dgl. auszuschließen. Die zu messende Lichtquelle I wird auf einem Wagen angebracht und letzterer mittels der Schraube k festgestellt. Den Photometerkopf LB und die Normallampe N setzt man auf die Wagen II und III und verbindet sie durch die Schienen r starr miteinander. Die Zahntriebe T dienen dazu, die Licht-

quellen und das Photometer in die optische Achse zu bringen. Der vordere Holm der Bank oder eine besondere Meßplatte ist in Millimeter geteilt, und die Wagen sind mit Zeigern versehen, die gestatten, die Zwischenräume zwischen den Wagen genau abzulesen. Anstatt Photometer und Normallampe starr miteinander zu verbinden, kann man auch beide Lichtquellen an den Enden der Bank festklemmen und das Photometer zwischen ihnen verschieben. Die Messungen

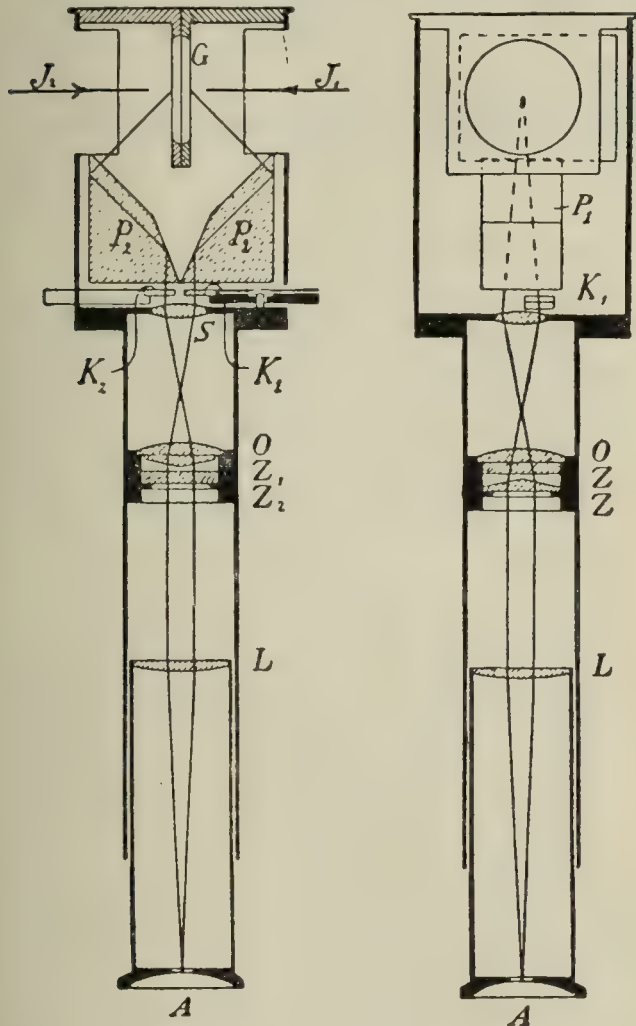


Abb. 140. Kontrastphotometer.

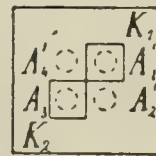


Abb. 141.
Kontrast-
schema des
BECHSTEIN-
Photometers.



Abb. 142. Schaubild des BECHSTEIN-Photometers.

sind dann aber nicht so genau, weil die Beleuchtung des Photometerschirms mit der Stärke der zu messenden Lichtquelle wechselt.

Die nach dem Entfernungsgesetz arbeitenden Photometer lassen sich nur im Photometerzimmer benutzen, da sie infolge ihrer Größe nicht tragbar sind. Es kommen jedoch häufig Fälle vor, in denen man kleinerer, gegebenenfalls tragbarer Photometer bedarf, z. B. wenn man in kleinen Photometerzimmern sehr lichtstarke Lampen messen will oder wenn es sich um die Messung von Lampen am Gebrauchsort oder um Beleuchtungsmessungen handelt. Da kann man die Schwächung der Beleuchtung des Photometerschirms nicht nach dem Entfernungsgesetz durch Verschieben des Photometers vornehmen, sondern muß zu anderen Mitteln greifen. Deren gibt es nun mehrere. So läßt sich das Licht durch Absorption mittels Rauchglas- oder Milchglasplatten von bekanntem Absorptionskoeffizienten meßbar schwächen; zu diesem Zweck kann man auch Lochblenden anwenden oder ein Flügelrad von bestimmter Flügelbreite im Lichtweg kreisen lassen. Durch diese

Vorrichtungen wird stets ein ganz bestimmter, unveränderlicher Prozentsatz des Lichts weggenommen, daher braucht man daneben noch eine meßbar veränderliche Schwächung. Diese läßt sich nun wieder nach dem Entfernungsgesetz durch Ver-

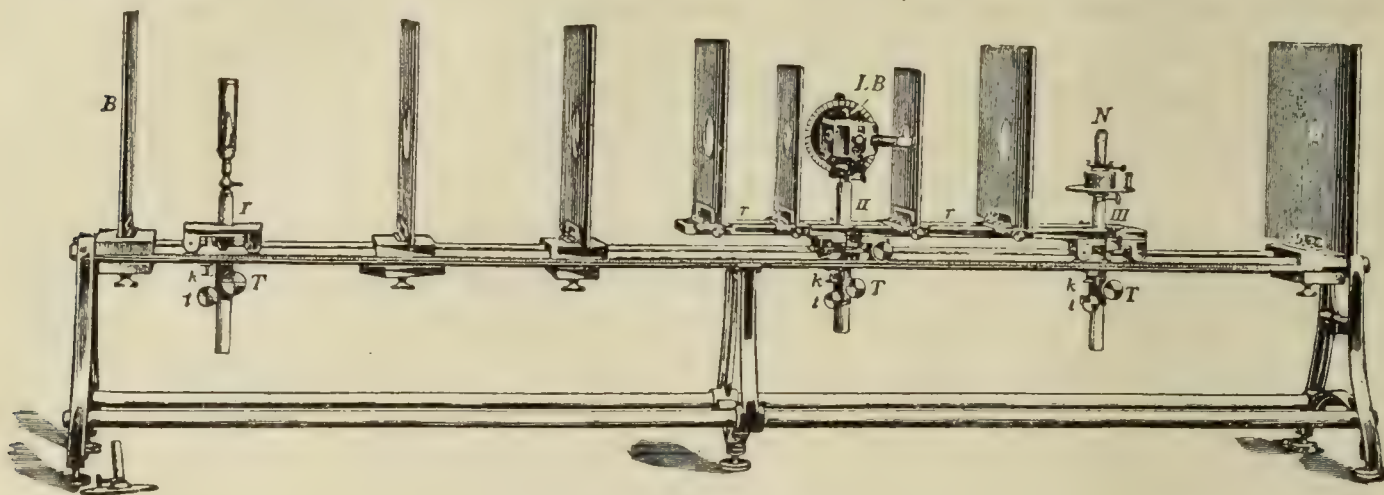


Abb. 143. Photometerbank.

schieben einer Lichtquelle (meist der Einheitslampe) bewirken, oder man macht von LAMBERTS Cosinusgesetz (s. S. 270) Gebrauch, indem man die Auffangefläche neigt, d. h. den Einfallswinkel des Lichts meßbar verändert, bis die gewünschte Schwächung eingetreten ist. Aus dem

Einfallswinkel α berechnet sich dann

die Lichtstärke $I = \frac{i}{\cos \alpha}$, wenn i

die Lichtstärke der Vergleichslampe ist und die Beleuchtungswirkung von I durch Neigung der Auffangefläche geschwächt worden ist. Leider läßt sich dies Verfahren

nur beschränkt anwenden, da das Cosinusgesetz bei sehr schrägem Lichteinfall nicht mehr zutrifft. Am

häufigsten bedient man sich eines verstellbaren Sektors mit meßbarer Öffnung, mit dem man einen mehr

oder weniger großen Teil des Lichts (meistens der Vergleichslampe) abblendet. Auch hierbei darf man

jedoch nicht zu nahe an die Schlußstellung herangehen, da sonst infolge von Beugungserscheinungen Fehler

eintreten. Mehr als 90 % des Lichts dürfen nicht abgeblendet werden.

Ein recht genau arbeitendes und praktisches Instrument, an dem verschiedene der genannten Vor-

richtungen angebracht sind, ist das

in Abb. 144 schematisch dargestellte Straßenphotometer mit proportionaler Teilung von SCHMIDT & HAENSCH-Berlin. Es besitzt zwei zueinander rechtwinklig stehende

Röhren, in deren Achsenschnittpunkt die Vergleichsvorrichtung $L B$, ein LUMMER-

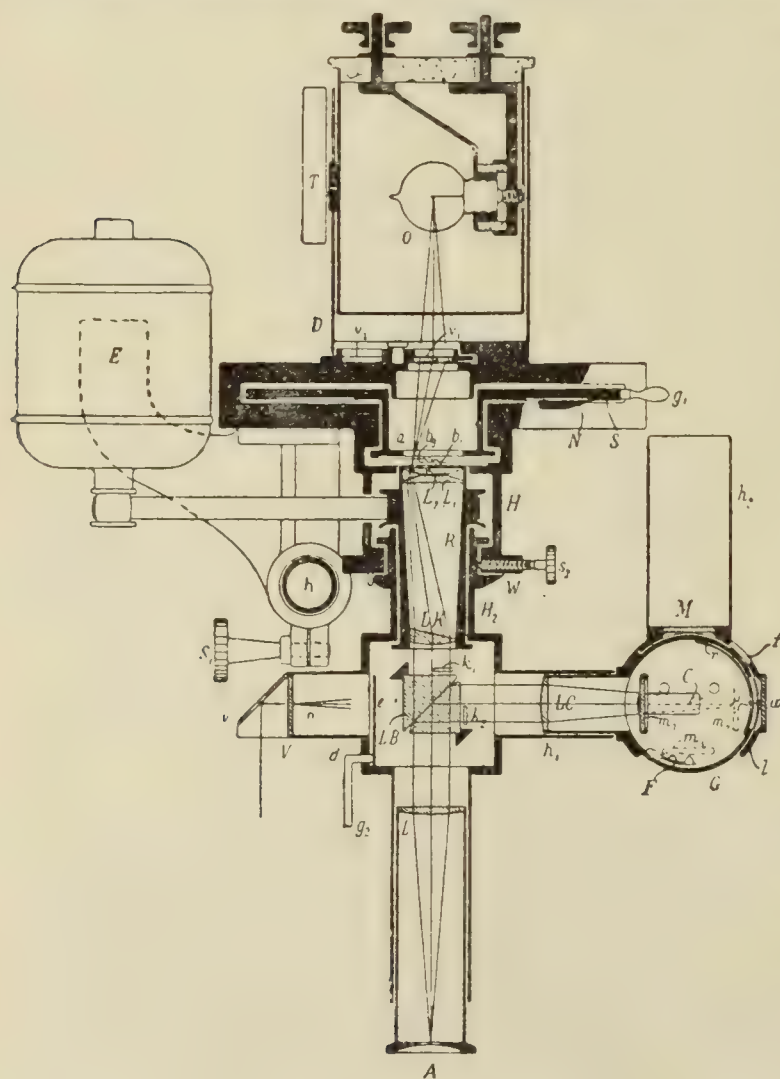


Abb. 144. Straßenphotometer.

in Abb. 144 schematisch dargestellte Straßenphotometer mit proportionaler Teilung von SCHMIDT & HAENSCH-Berlin. Es besitzt zwei zueinander rechtwinklig stehende Röhren, in deren Achsenschnittpunkt die Vergleichsvorrichtung $L B$, ein LUMMER-

BRODHUN-Würfel mit Kontraststreifen k_1 k_2 liegt. Die Vergleichslampe O ist in der Verlängerung des Hauptrohrs, die Fläche u , deren Beleuchtung gemessen werden soll, als Abschluß des Nebenrohrs angebracht. Die Beobachtung des Bildes geschieht vom Augendeckel A aus mittels der Lupe L .

Das Licht der Vergleichslichtquelle O fällt auf eine Milchglasscheibe v (v_1 , v_2 oder v_3) eines Revolvers D , gelangt zu dem Sektor b_1-b_4 , dessen Öffnung vom Handgriff g_1 meßbar (Skala N) verstellt werden kann, und wird durch die Linsen L_1 L_2 der Vergleichsvorrichtung LB der Linse L und dem Augendeckel A zugeführt. Da durch die Veränderung der Sektoröffnung Gestalt und Größe des Lichtbündels geändert werden und man infolgedessen LB ungleichmäßig beleuchten würde, ist in den Strahlengang die keilförmige Linse LK eingeschaltet, die mit der Büchse H_2 vom Elektromotor E aus in schnelle Umdrehung versetzt wird. Dadurch erzielt man eine völlig gleichmäßige Beleuchtung von LB .

Das zu messende Licht der matten Milchglasscheibe durchschreitet das Gehäuse G , wird von der Linse LC parallel gerichtet und von LB nach L und A gespiegelt. Die Beleuchtungsstärke auf der Platte v_1 des Revolvers D ist nun so gewählt, daß gleicher Kontrast in LB vorhanden ist, wenn bei der Sektoröffnung $S=100$ die Beleuchtungsstärke auf der Platte u 10 Lux beträgt. Jeder -Teilstrich der Skala entspricht dann 0,1 Lux.

Ist die Beleuchtung stärker als 10 Lux, so kann man sie dadurch schwächen, daß man die Milchglasscheibe m im Gehäuse G in den Strahlengang bringt. Gibt man ihr die Stellung m_2 , so entspricht jeder Skalenteil 1 Lux, in Stellung m_3 10 Lux.

Reicht auch dies noch nicht aus, so betätigt man den mit zwei Lochblenden versehenen Zylinderabschnitt r im Gehäuse G , während die Milchglasscheibe in Stellung m_3 bleibt. Beim Vorschlagen der Lochblende entspricht jeder Skalenteil 100 Lux, bzw. 1000 Lux.

Der Tubus h_3 mit der Milchglasscheibe M wird an Stelle von u vorgeschlagen, wenn nicht Beleuchtungs- sondern Lichtstärken gemessen werden sollen. Um in diesem Fall das Instrument auf die Lichtquelle einzustellen, schlägt man zunächst die Öffnung f an Stelle von h_3 vor und legt durch Wegschlagen der gefederten Blende e den Visierspiegel v frei. Dann wird die matte Zentrierscheibe V ins Auge gespiegelt, und auf deren Mittelpunkt stellt man die Lichtquelle durch Drehen des Instruments um seine senkrechte und wagrechte Achse ein.

Die Verschiedenheit unserer heutigen Lichtquellen in bezug auf die Lichtverteilung im Raum, macht es erforderlich, das unter verschiedenen Winkeln ausgestrahlte Licht zu messen und aus den erhaltenen Zahlen die mittlere Lichtstärke zu berechnen. Um solche Messungen auszuführen, wendet man zweckmäßig Spiegelapparate an, mittels deren das Licht auf den Gipsschirm des Photometers gespiegelt wird. Ein solcher Apparat (nach MARTENS) ist in Abb. 145 dargestellt. An einem kräftigen Gestell ist ein rechteckiges Rohrgerüst, um eine wagrechte Achse drehbar, angebracht. Das Rohrgerüst trägt an seinem Drehpunkt einen geneigten Spiegel B ,

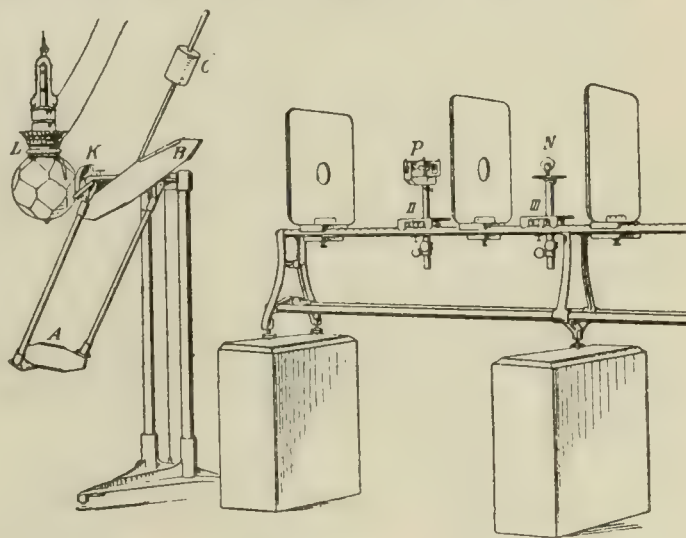


Abb. 145. Spiegelapparat von MARTENS.

während ein zweiter ebenfalls geneigter Spiegel *A* am äußersten Ende angebracht ist. Die Lampe *L* wird hinter dem Spiegel *B* aufgehängt. Ihr Licht fällt auf *A*, wird von hier nach *B* und von letzterem in das Photometer *N* gespiegelt. Die Winkel, unter denen das Licht von *L* nach *A* gestrahlt wird, liest man an der Teilscheibe *K* ab.

Gewöhnlich mißt man von der Senkrechten nach unten (0^0) bis zur Senkrechten nach oben (180^0), u. zw. von 10 zu 10^0 steigend. Aus den erhaltenen Werten, die man zweckmäßig auf die gleich 100 angesetzte wagrechte Lichtstärke bezieht, läßt sich die Polarkurve in bekannter Weise aufbauen. Derartige Kurven sind auf den S. 214, 216, 218, 229–232 wiedergegeben. Bezeichnet man die unter den Winkeln $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$ gemessenen Lichtstärken mit $i_1, i_2 \dots i_n$, so kann man den gesamten Lichtstrom *Q* durch Addition der auf die einzelnen Zonen fallenden Lichtmengen wie folgt berechnen:

$$Q = r^2\pi \sum (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1) \cdot (i_1 + i_2) + \dots (\cos \alpha_n - \cos \alpha_{n-1}) \cdot (i_{n-1} + i_n).$$

Da nun die Kugeloberfläche $O = 4r^2\pi$ ist, so erhält man die mittlere räumliche Lichtstärke zu:

$$I_O = \frac{Q}{4r^2\pi} = \frac{1}{4} \sum (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1) (i_1 + i_2) + \dots (\cos \alpha_n - \cos \alpha_{n-1}) (i_{n-1} + i_n).$$

Die mittlere obere bzw. untere halbräumliche Lichtstärke ermittelt man, indem man nur die in der oberen bzw. unteren Halbkugel gemessenen Werte in der beschriebenen Weise in Ansatz bringt und das erhaltene *Q* durch 2 teilt.

Literatur: BERTELSMANN; Lehrbuch der Leuchtgasindustrie, Stuttgart 1911, Abschnitte Lichtmessung, Beleuchtungsmessung. – BLOCH, Grundzüge der Beleuchtungstechnik, Berlin 1907. – LIEBENTHAL, Praktische Photometrie, Braunschweig 1907. – UPPENBORN-MONASCH, Lehrbuch der Photometrie, München 1912.

Lichtstärke und Brennstoffkosten gebräuchlicher Verbrennungslichtquellen.

Die in der folgenden Zahlentafel aufgeführten Werte gelten für gute, betriebssichere Lampen und stellen Beispiele aus der Praxis des Verfassers dar. Die Zahlen für Acetylenbrenner sind aus VOGEL, Das Acetylen, entnommen.

Brenner	Brennstoffver- brauch stündlich	Lichtstärke I_{o} HK	Verbrauch für 1 HK-Std. I_{o} an		Kosten in Pfg. für 1000 HK-Std.
			Brennstoff	Wärmeeinheiten	
1. Steinkohlengas. Unterer Heizwert 4800 W. E. für 1 cbm. 1 cbm = 0,15 M.					
a) Stehlicht mit Schirm					
Auerbrenner	130 l	84	1,55 l	7,44	23,2
Lukaslampe	500 l	470	1,06 l	5,09	15,9
Millenniumlicht	200–1200 l	160–1400	1,25–0,86 l	6,0–4,12	18,7–12,9
Selaslicht	25–2500 l	33–3300	0,76 l	3,64	11,4
b) Hängelicht					
Innenbrenner	ohne				
Schirm					
Größe 1	16 l	16	1,00 l	4,80	15,0
„ 2	25 l	25	1,00 l	4,80	15,0
„ 3	50 l	55	0,90 l	4,32	14,4
„ 4	90 l	100	0,90 l	4,32	14,4
„ 5	160 l	200	0,80 l	3,84	12,0
„ 6	210 l	300	0,70 l	3,36	10,5

Brenner	Brennstoffver- brauch stündlich	Lichtstärke $I_{\approx HK}$	Verbrauch für 1 HK-Std. I_{\approx} an		Kosten in Pfg. für 1000 HK-Std.
			Brennstoff	Wärmeeinheiten	
c) Straßenlampen mit Schirm					
einflammig	100 l	100	1,00 l	4,80	15,0
zweiflammig	180 l	200	0,90 l	4,32	14,4
dreiflammig 1	240 l	300	0,80 l	3,84	12,0
" 2	350 l	500	0,70 l	3,36	10,5
" 3	600 l	1000	0,60 l	2,88	9,0
Preßgas	500–2000 l	1000–4000	0,50 l	2,40	7,5
2. Acetylen. 13500 W.E. für 1 cbm. 1 cbm = 1,60 M.					
Schmetterlingsbrenner .	68 l	100,0	0,68 l	9,18	108,7
Dolan-Doppelbrenner .	26,6 l	33,5	0,79 l	10,67	126,5
Stehendes Glühlicht mit Schirm	15,6 l	69,0	0,23 l	3,11	36,8
3. Spiritus, 95 % ig, 1 kg = 6014 W.E. 1 kg = 0,40 M.					
a) Stehlicht mit Schirm					
mit Docht	92 g	37,0	2,48 g	14,95	99,6
ohne Docht	440 g	440	1,00 g	6,01	40,0
b) Hängelicht	40 g	40,0	1,00 g	6,01	40,0
4. Petroleum. 1 kg = 10500 W.E. 1 kg = 0,22 M.					
Leuchtflamme mit Schirm	30–120 g	9–42	3,33–2,86 g	34,8–30,0	73,0–62,9
a) Stehlicht mit Schirm					
Docht-Glühlichtbrenner	55 g	65,0	0,85 g	8,92	18,7
Glühlicht ohne Docht	226 g	335	0,67 g	7,03	14,7
Preßpetroleumglühlicht	444 g	1270	0,35 g	3,67	7,7
b) Hängelicht für Preßpetroleum	261 g	662	0,39 g	4,09	8,6
5. Benzol, 1 kg = 9600 W.E. 1 kg = 0,25 M.					
Hängendes Preßbenzolglühlicht	430 g	1400	0,33 g	3,17	8,3

Angewandte Beleuchtung.

Unter „Beleuchtung“ versteht man das Auftreffen des Lichts auf einen körperlichen Gegenstand. Denkt man sich eine Lichtquelle als Mittelpunkt einer Hohlkugel vom Radius R , so wird die gesamte, von der Lichtquelle ausgestrahlte Lichtmenge I , der Lichtstrom, von der Fläche dieser Hohlkugel aufgefangen werden. Die Beleuchtung E der Flächeneinheit wird daher $E = \frac{I}{4 R^2 \pi}$ sein. Eine andere konzentrische Hohlkugel vom Radius r muß also als Beleuchtung e der Flächeneinheit aufweisen: $e = \frac{I}{4 r^2 \pi}$. Es verhalten sich mithin $E:e = \frac{I}{4 R^2 \pi} : \frac{I}{4 r^2 \pi} = \frac{r^2}{R^2}$ oder in Worten: Die Beleuchtungen verhalten sich zueinander umgekehrt wie die Quadrate der Entfernungen der beleuchteten Flächen von der Lichtquelle. Dieses Gesetz gilt jedoch nur für den Fall, daß das Licht unter rechten Winkeln einfällt, also für die sog. Normalbeleuchtung E_n . Die Fläche $a a = a$ (Abb. 146), die von der Lichtquelle L in der Entfernung r mit der Lichtstärke I beleuchtet wird, hat demnach die Beleuchtung $E = \frac{I}{r^2}$. Derselbe Lichtstrom, der sie erhellt, trifft auf der Fläche $D F$ unter dem Einfallswinkel α das Flächenstück $b b = b$. Dieses steht jedoch

zu a in der Beziehung $b = \frac{a}{\cos \alpha}$. Die Beleuchtung von b ist mithin $E_w = \frac{I \cdot \cos \alpha}{r^2}$. Man bezeichnet sie als wagrechte Beleuchtung. In gleicher Weise ergibt sich für die senkrechte Beleuchtung der Fläche $c c$ $E_s = \frac{I \cdot \sin \alpha}{r^2}$. Bezeichnet man

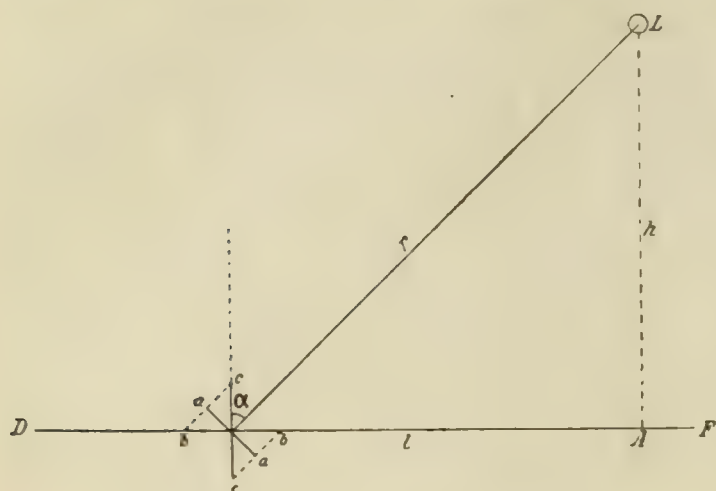


Abb. 146. Beleuchtungsgesetze.

nun die lotrechte Entfernung der Lichtquelle von der Wagrechten, die Lichtpunkthöhe, mit h und die Entfernung der beleuchteten Fläche vom Lotpunkt A, dem Lampenfußpunkt, mit l , so kann man in die Gleichungen statt r^2 den Ausdruck $h^2 + l^2$ einsetzen, also z. B. $E_w = \frac{I \cdot \cos \alpha}{h^2 + l^2}$. Der Vorteil dieses Vorgehens für die Praxis liegt darin, daß Lichtpunkthöhe und Abstand von der Lampe meist bekannt oder doch leicht zu ermitteln sind, während man r erst aus ihnen

errechnen muß. Durch Umformung obiger Gleichungen ergibt sich ferner:

$$E_w = \frac{I \cdot h}{\sqrt{h^2 + l^2}^3} = \frac{I \cdot \cos^3 \alpha}{h^2} \quad \text{und} \quad E_s = \frac{I \cdot l}{\sqrt{h^2 + l^2}^3} = \frac{I \cdot \sin \alpha \cdot \cos^2 \alpha}{h^2}$$

Wie sich die normale, wagrechte und senkrechte Beleuchtung voneinander unterscheiden, geht aus Abb. 147 hervor, in der die Beleuchtung einer Fläche durch

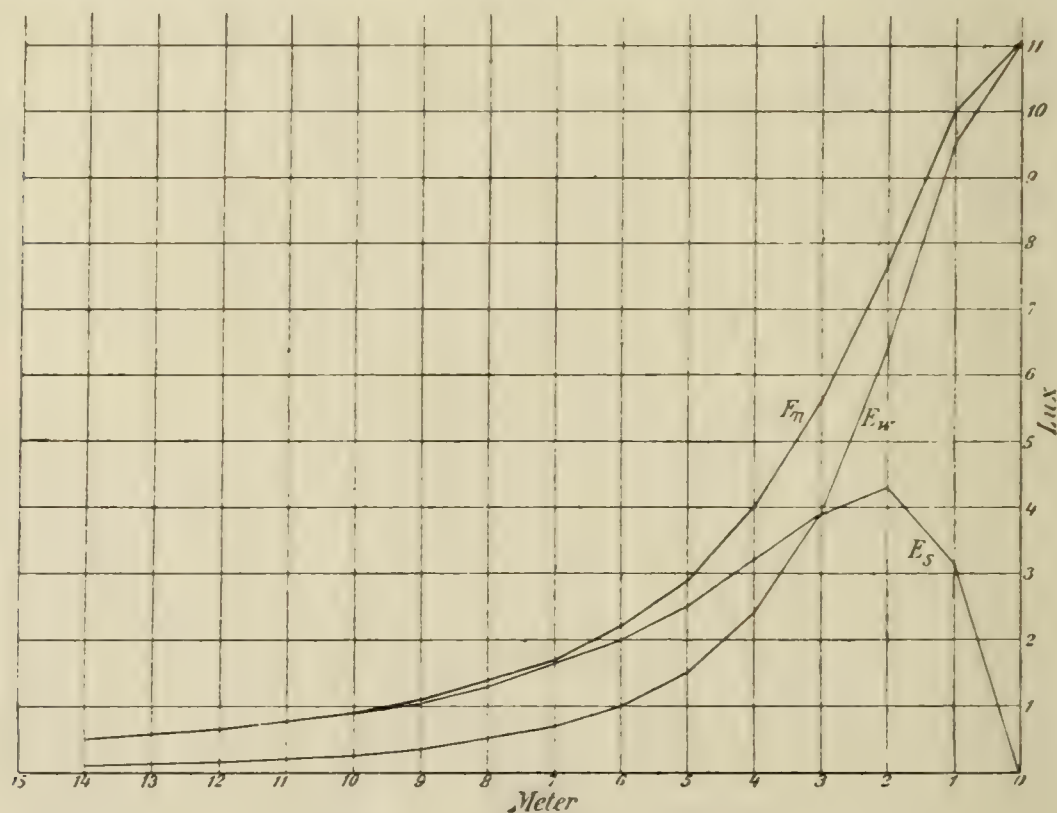


Abb. 147. Beleuchtungskurven.

einen 3 m darüber befindlichen Lichtpunkt von 100 HK Lichtstärke wiedergegeben ist. Auf der Ordinate sind die Beleuchtungsstärken in Lux, auf der Abszisse die Entfernungen l vom Fußpunkt in Metern aufgetragen. Man sieht, daß die Beleuchtung in allen Punkten am stärksten ist, wenn die beleuchtete Fläche rechtwinklig zum Lichteinfall liegt (Kurve E_n). Liegt die Fläche zur Abszisse senkrecht (Kurve E_s),

so beginnt die Beleuchtung bei O , erreicht dann einen Höchstwert und nähert sich von da ab mehr und mehr der Kurve E_n , da die normale Fläche sich allmählich der senkrechten nähert. Beide Beleuchtungen E_n und E_s nehmen in allen Punkten ab, sobald die Lichtpunkthöhe steigt. Die wagrechte Beleuchtung, Kurve E_w , ähnelt in ihrer Gestalt der Kurve E_n , steht ihr aber an Wert erheblich nach. Sie hat die Eigentümlichkeit, bei zunehmender Lichtpunkthöhe zunächst bis zu einem Höchstwert zu steigen und von da ab dauernd zu fallen. Nach BLOCH tritt dieser Höchstwert für die Entfernung l vom Lampenfußpunkt ein, wenn die Lichtpunkthöhe $h = \frac{l}{\sqrt{2}} = 0,707\ l$ ist. Dies gilt jedoch nur für einen Lichtpunkt, der sein Licht nach allen Seiten gleichmäßig ausstrahlt. Eine praktische Bedeutung kommt dieser Formel nicht zu.

Um die Beleuchtungswirkung einer Lichtquelle zu ermitteln und sie zur Berechnung von Beleuchtungsanlagen verwerten zu können, muß man von der Polarkurve ausgehen und aus ihren Werten die Beleuchtung nach der Formel $E = \frac{I \cdot \cos \alpha}{h^2 + l^2}$ für verschiedene Lichtpunkthöhen berechnen. Man begnügt sich in solchen Fällen stets mit der wagrechten Beleuchtung, da die wagrechte Fläche eindeutig bestimmt ist, während es der senkrechten Flächen unendlich viele gibt. Das Ergebnis einer solchen Berechnung ist in Abb. 148 zeichnerisch dargestellt. Es bezieht sich auf einen Hängelichtbrenner mit Klarglasbirne und Milchglasschirm und ist aus Kurve 2 in Abb. 107, S. 230, für sechs Lichtpunkthöhen von 1 m bis 3,5 m um je 0,5 m steigend berechnet worden. Die zugehörigen Zahlenwerte sind folgende:

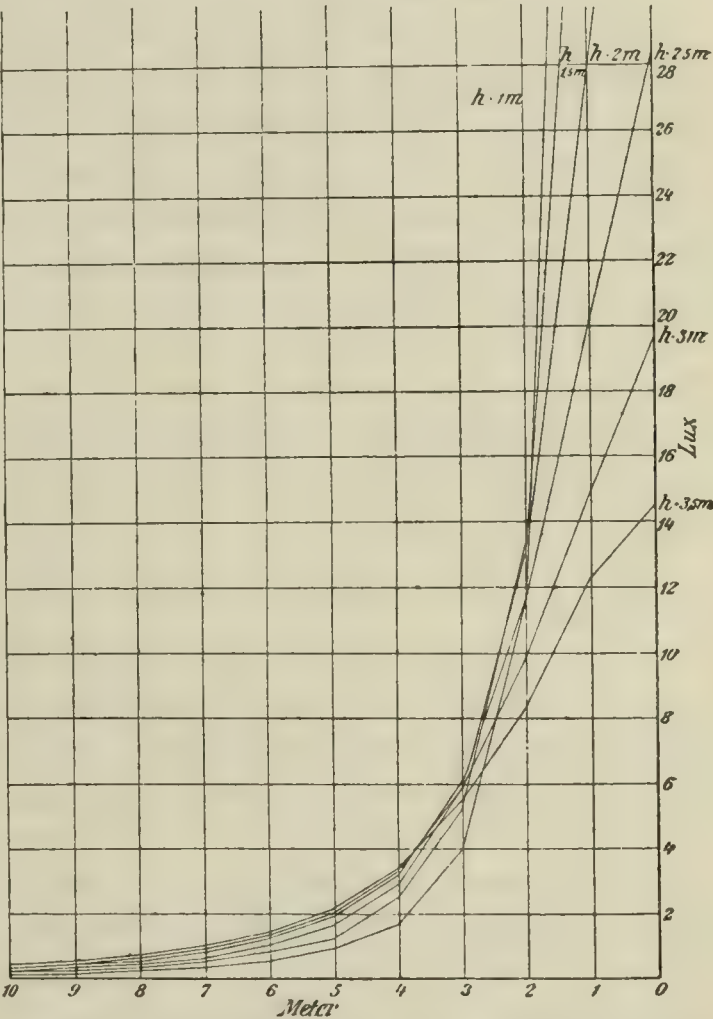


Abb. 148. Beleuchtungskurve eines Hängelichtbrenners.

Entfernung l vom Lampen- fußpunkt in Metern	Lichtpunkthöhe h in Metern											
	1,0		1,5		2,0		2,5		3,0		3,5	
	⌵	Lux	⌵	Lux	⌵	Lux	⌵	Lux	⌵	Lux	⌵	Lux
0	0	177,0	0	78,8	0	44,2	0	28,4	0	19,7	0	14,5
1	45	52,6	34	39,6	27	28,0	22	20,3	18	15,0	16	12,3
2	63	11,7	53	13,3	45	13,2	39	11,7	34	9,9	30	8,3
3	72	4,0	63	5,2	56	5,9	50	6,1	45	5,9	41	5,5
4	76	1,7	69	2,5	63	2,9	58	3,2	53	3,3	49	3,4
5	79	0,9	73	1,2	68	1,6	63	1,9	59	2,0	55	2,1
6	81	0,5	76	0,8	72	1,0	67	1,2	63	1,3	60	1,4
7	82	0,3	78	0,5	74	0,6	70	0,8	67	0,9	63	1,0
8	83	0,2	79	0,3	76	0,4	73	0,5	69	0,6	66	0,7
9	84	0,1	81	0,2	77	0,3	74	0,4	72	0,4	69	0,5
10	84	0,1	81	0,2	79	0,2	76	0,3	73	0,3	71	0,4

Aus der Abbildung sieht man, daß die Kurven mit steigender Lichtpunkthöhe flacher werden und sich überschneiden, derart, daß die Beleuchtungsstärken in größeren Entfernungen zunehmen, wenn sie nahe dem Lampenfußpunkt fallen. Daraus ergibt sich, daß man eine Lampe umso höher aufhängen muß, je weiter sie leuchten soll. Beleuchtet man eine Fläche mit mehreren Lichtquellen, so wirkt jede von ihnen, als wäre sie allein vorhanden, d. h. die einzelnen Beleuchtungswerte addieren sich.

Die Berechnung von Beleuchtungsanlagen setzt die Kenntnis einiger Umstände voraus, die sich vorwiegend danach richten, ob die Beleuchtung im Freien oder in geschlossenen Räumen vorgenommen werden soll. Wenden wir uns zunächst der ersteren, der Straßenbeleuchtung zu. Hier tritt als erste die Frage auf, wie stark Straßen beleuchtet werden müssen. Bisher pflegte man dafür Werte anzugeben, die sich auf die durchschnittliche Beleuchtungsstärke bezogen. Diese durchschnittliche Beleuchtungsstärke ist jedoch ein rein mathematischer Begriff, dem praktisch keine Bedeutung zukommt, da er kein Bild darüber gibt, wie hell die Straße an der am schlechtesten beleuchteten Stelle ist. Letzteres dürfte aber das für die Verkehrssicherheit maßgebende sein. Daher ist es richtiger, von der Mindestbeleuchtung auszugehen, und für diese lassen sich folgende Werte als praktisch brauchbar angeben:

Nebenstraßen mit schwachem Verkehr und Zierplätze	0,3–0,5 Lux
Nebenstraßen mit stärkerem Verkehr	0,5–1,0 "
Hauptstraßen	1,5–2,0 "
Hauptstraßen mit starkem Verkehr und Verkehrsplätze	3,0–5,0 "

Diese Zahlen beziehen sich auf eine wagrechte Fläche in 1,5 m Höhe über dem Pflaster.

Als nächstes kommt die Lampenanordnung in Frage. Man kann die Lampen entweder über der Straßenmitte aufhängen (Mittelbeleuchtung) oder auf Kandelabern an den Bordschwellen versetzt anbringen (Seitenbeleuchtung). Vom Standpunkte der nackten Wirtschaftlichkeit ist die Mittelbeleuchtung vorzuziehen, da sie das Licht besser auszunutzen gestattet. Bei ihr ist jedoch die senkrechte, zum Straßenzug parallele Fläche auf dem Straßendamm völlig dunkel; daher verbietet sich die Mittelbeleuchtung für alle Straßen mit lebhaftem Verkehr, besonders für solche mit Straßenbahnverkehr; denn man ist bei ihr nicht imstande, die Anschriften an den Längsseiten der Wagen zu lesen. In solchen Fällen, und diese kommen am häufigsten vor, muß man Seitenbeleuchtung anwenden. Die Mittelbeleuchtung bleibt auf Spazierwege u. dgl. beschränkt.

Schließlich braucht man zur Berechnung noch die Lampenart, die sich aus technischen und künstlerischen Gesichtspunkten ergibt, und die Breite des Dammes und der Bürgersteige.

Der Punkt der Mindestbeleuchtung liegt stets an der Straßenbegrenzung und muß von jeder der beiden ihm zunächst liegenden Lampen gleich weit entfernt sein, da er von jeder die Hälfte seiner Beleuchtung erhält. Dieser Betrag entspricht natürlich der Hälfte der vorgeschriebenen Mindestbeleuchtung. Um nun die Entfernung l des Punktes der Mindestbeleuchtung zu ermitteln, berechnet man aus der Polarkurve der anzuwendenden Lampe die Beleuchtungskurven für verschiedene Lichtpunkthöhen, wie dies auf S. 271 gezeigt worden ist. Aus den erhaltenen Zahlenwerten greift man nun denjenigen heraus, der der Hälfte der verlangten Mindestbeleuchtung entspricht und findet sofort dazu die Entfernung l und die Lichtpunkthöhe. Da alle Werte jedoch auf eine 1,5 m über dem Pflaster liegende

Fläche bezogen sind, ist die Aufhängehöhe um 1,5 m größer als die Lichtpunkthöhe. Der gesuchte Wert wird sich stets in den Zahlenreihen für mehrere Lichtpunkthöhen finden, das ergibt einen willkommenen Spielraum innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen. Dadurch ist man nämlich in der Lage, entweder eine glänzende, ungleichmäßige oder eine weniger starke, gleichmäßige Beleuchtung im gegebenen Rahmen zu schaffen. Legen wir z. B. die Zahlentafel auf S. 271 zu grunde und setzen eine Mindestbeleuchtung von 0,6 Lux voraus, so müssen wir die Entfernung l und die Lichtpunkthöhe h für eine Beleuchtungsstärke von 0,3 Lux ermitteln. Unser Hängeleuchtbrenner ergibt nun 0,3 Lux 1) bei $l = 7$ und $h = 1,0$, 2) bei $l = 8$, $h = 1,5$, 3) bei $l = 9$, $h = 2,0$ und 4) bei $l = 10$, $h = 2,5$. Die Beleuchtungsstärke unmittelbar unter der Lampe beträgt aber unter 1) 177,0, 2) 78,8, 3) 44,2, 4) 28,4 Lux. Im Fall 1) ist also die Beleuchtung am glänzendsten, da die Lampen sehr niedrig hängen, ihr Durchschnittswert ist am höchsten, da die Lampen sehr eng zusammen stehen. Sie ist aber auch am ungleichmäßigsten, denn das Verhältnis der höchsten zur geringsten Beleuchtungsstärke ist $177:0,6 = 296$. Im Falle 4) ist die Beleuchtung nicht glänzend und die Durchschnittshelligkeit ist geringer als unter 1), dafür ist die Gleichmäßigkeit bedeutend besser, nämlich $28,4:0,6 = 47,5$. Fall 1) könnte z. B. für die Beleuchtung einer Kleinstadthauptstraße, Fall 4) für die einer Großstadtnebenstraße in Frage kommen.

Hat man die Entfernung l des mindestbeleuchteten Punkts von der nächsten Lampe in der beschriebenen Weise ermittelt, so kann man unter Zuhilfenahme der Straßenbreite den Lampenabstand berechnen. Nehmen wir die Dammbreite $= a$, die Bürgersteigbreite $= b$, so ergibt sich der Lampenabstand bei Mittelbeleuchtung zu $L = 2 \sqrt{l^2 - \left(\frac{a}{2} + b\right)^2}$ und bei Seitenbeleuchtung, bezogen auf die Lampen ein und derselben Straßenseite: $L = 2 \sqrt{l^2 - b^2} + \sqrt{l^2 - (a + b)^2}$.

Plätze werden bei der Berechnung wie Straßen behandelt, doch liegen bei ihnen die Punkte der Mindestbeleuchtung nicht immer gleich. Bei einem eckigen Platz befinden sie sich z. B. in den Ecken und nicht an allen Stellen der Straßenbegrenzung, worauf Rücksicht zu nehmen ist.

Die Innenbeleuchtung bietet ein weit verwickelteres Bild als die Beleuchtung im Freien, da die in Frage kommenden Räume in ihrer Ausstattung und Bestimmung viel mannigfaltiger sind und in vielen Fällen künstlerische Forderungen an die Beleuchtungskörper stellen, die der Beleuchtungstechniker nicht immer zu billigen vermag. Aus diesem Grunde beschränkt sich die Berechnung der Beleuchtung vornehmlich auf solche Räume, die Unterrichts- oder gewerblichen Zwecken dienen, wo also die Nützlichkeit im Vordergrund des Interesses steht. Aber auch dann ist die Innenbeleuchtung noch vielseitiger als die Straßenbeleuchtung; denn neben der unmittelbaren Beleuchtung durch sichtbare Lichtquellen wird bei ihr auch noch die halbzerstreute und die zerstreute Beleuchtung, die es für Straßenbeleuchtung nicht gibt, angewandt. Bei der halbzerstreuten Beleuchtung bringt man unter den Lampen Milchglasschirme an, die einen Teil des Lichts durchlassen, einen andern an die Decke strahlen, von wo er zerstreut in den Raum zurückgelangt. Bei zerstreuter Beleuchtung blendet man die Lampen nach unten durch undurchlässige Schirme völlig ab und strahlt alles Licht an die Zimmerdecke, so daß die Beleuchtung nur durch zerstreutes Licht erfolgt und ebensowenig wie das zerstreute Tageslicht Schatten bildet.

Wie bei der Berechnung der Straßenbeleuchtung geht man auch bei der Innenbeleuchtung von der Mindestbeleuchtung aus, doch sind die Lichtquellen in

Innenräumen so dicht beieinander angebracht, daß sie sämtlich auf den mindestbeleuchteten Punkt merkbar einwirken, während bei der Straßenbeleuchtung nur die beiden nächstgelegenen Lampen hierfür in Frage kommen, da die übrigen viel zu weit entfernt sind. Außerdem spielt auch der Reflex der Wände und Decken bei Innenräumen eine nicht zu unterschätzende Rolle, sofern die Räume weiß oder doch sehr hell gehalten sind. Dieser Reflex kommt umso stärker zur Geltung, je näher die Lampen den Wänden liegen. Diese Wirkung läßt sich nur mit Hilfe von Erfahrungswerten berücksichtigen. Soll der Raum durch einen einzigen Kronleuchter, der in der Mitte hängt, beleuchtet werden, so legt man der Berechnung 90% der Mindestbeleuchtung zu grunde. Will man mehrere Kronleuchter anbringen, so rechnet man mit 70–80%, sollen aber die Lampen einzeln über den ganzen Raum verteilt werden, z. B. als sog. Deckenbeleuchtung, dann braucht man nur mit 60% der Mindestbeleuchtung zu rechnen. Hierbei sind stets helle Wände vorausgesetzt. Sind die Wände dunkel, so muß man bei Deckenbeleuchtung 70%, bei Kronleuchtern 90% der Mindestbeleuchtung in Ansatz bringen. Im übrigen wird die Beleuchtung geradeso wie bei Straßen berechnet, indem man den Innenraum als Platz behandelt, aber darauf Rücksicht nimmt, daß man bezüglich der Aufhängehöhe an gewisse Grenzen gebunden ist.

Die Anordnung der Lampen in Innenräumen hat auf die Gleichmäßigkeit der Beleuchtung einen außerordentlichen Einfluß. Berechnet man beispielsweise für einen Raum von $7 \times 11\text{ m}$ Grundfläche die Beleuchtung mit 30 Lux Mindestwert unter Anwendung von Graetzinbrennern, u. zw. bei Benutzung eines einzigen Kronleuchters, dreier Kronleuchter und Deckenbeleuchtung mit Einzelbrennern (im letzteren Falle mit Milchglasschirm versehen), so findet man folgende Werte:

	Ein Kronleuchter	Drei Kronleuchter	Deckenbeleuchtung
Brennerzahl	27	19	12
Stündlicher Gasverbrauch	2160 l	1520 l	960 l
Aufhängehöhe	4,5 m	4 m	3,5 m
Höchste Lichtstärke	199,5 Lux	106,6 Lux	60,6 Lux
Geringste "	29,7 "	26,0 "	29,0 "
Mittlere "	106,2 "	67,6 "	51,8 "
Gleichmäßigkeitsgrad	6,7 "	4,1 "	2,09 "
Stündlicher Gasverbrauch für 1 Lux und 1qm	0,264 l	0,293 l	0,246 l

Man sieht daraus, daß die Gleichmäßigkeit mit der Verteilung der Brenner wächst; beträgt sie doch bei dem Kronleuchter allein 6,7, bei den Einzelbrennern 2,09. In gut beleuchteten Räumen soll sie nicht über 2 steigen, und das trifft auch für den letzten Fall zu; denn infolge des Wandreflexes wird die Mindestbeleuchtung bei den Einzellampen um 2–3 Lux höher sein, als die Berechnung ergibt.

Als Grundzahlen kann man für Innenbeleuchtung folgende Werte annehmen:

Fluren und Nebenräume	5–10 Lux
Einfache Wohnzimmer	10–20 "
Fabrikräume im allgemeinen	15–30 "
Vornehme Wohnzimmer	20–30 "
Weberei und Räume für feinmechanische Arbeiten	30–50 "
Druckereien und Setzereien	40–60 "
Schulzimmer	30–60 "
Zeichensäle und Arbeitsräume für feine Arbeiten	50–100 "

Die Mindestbeleuchtung ist um 20–30% niedriger als die mittlere Beleuchtung anzusetzen.

Bei der Berechnung der Beleuchtung mit halb- oder völlig zerstreutem Licht bedient man sich am besten der Erfahrungszahlen, die SCHILLING (*J. G.* 1905, 637) durch den Versuch ermittelt hat. Nach diesem muß man bei mittelhohen Räumen (4–5 m) und halbzerstreutem Licht 2,3 *HK* für 10 Lux und 1 *qm* wag-rechter Fläche 1 m über Flur und bei völlig zerstreutem Licht 3,5 *HK* aufwenden. Bei letzterem bedient man sich ausschließlich des stehenden Lichts, da dies hauptsächlich nach oben strahlt. Die Decken und Wände müssen bei zerstreutem Licht stets sehr hell gehalten sein. Am besten verwendet man einen Anstrich aus Schlemmkreide mit etwas Chromgelb oder Ocker, der nach BLOCH (Grundzüge der Beleuchtungstechnik, Berlin 1907) 66,5 % des empfangenen Lichtes zurückstrahlt. Die Lampen sind möglichst nahe an die Decke zu bringen; denn letztere wirkt beim zerstreuten Licht als alleinige Lichtquelle und muß daher möglichst stark beleuchtet werden. Die Zimmerhöhe ist dagegen von weniger großem Einfluß, da das zerstreute Licht bei-nahe proportional der Entfernung abnimmt und nicht wie das direkte Licht pro-portional dem Quadrat der Entfernung.

Literatur: BERTELSMANN, Die Verwendung des Leuchtgases. Stuttgart 1911. — BLOCH, Grundzüge der Beleuchtungstechnik, Berlin 1907. *W. Bertelsmann.*

Beleuchtung, elektrische. Während der ersten 25 Jahre der Entwicklung der modernen Elektrotechnik, die annähernd mit dem letzten Viertel des 19. Jahr-hunderts zeitlich zusammenfallen, kannte man als elektrische Lichtquellen für den praktischen Gebrauch nur die Kohlefadenglühlampe für geringe Lichtstärken bis zu etwa 50 Kerzen und die Reinkohlenbogenlampe für größere Lichtstärken von einigen Hundert bis über 1000 Kerzen. Im Prinzip waren beide Arten der Erzeugung elektrischen Lichtes schon lange vorher bekannt. Der elektrische Lichtbogen zwischen Kohlenelektroden wurde bereits Anfang des 19. Jahrhunderts durch DAVY entdeckt, und die ersten elektrischen Glühlampen aus Platindrähten, die im luftleeren Raum zum Glühen gebracht werden, waren von verschiedenen Forschern (u. a. GROVE, DE MOLEYNS) in den 40er Jahren des 19. Jahrhunderts für Laboratoriumsversuche hergestellt worden. Aber erst die Erzeugung starker elektrischer Ströme mit Hilfe der in den 60er und 70er Jahren ausgebildeten Dynamomaschinen ließ an eine praktische Verwertung des elektrischen Lichtes denken. Auch dann war noch eine für die damalige Zeit recht bedeutende Schwierigkeit zu überwinden, die sog. Teilung des elektrischen Lichtes. Es mußten Reguliervorrichtungen für die Ausnutzung des Lichtbogens in Bogenlampen geschaffen und Dynamomaschinen ausgebildet werden, welche den Anschluß einer größeren Zahl von Lampen an dieselbe Maschine und das Ein- und Ausschalten einer beliebigen Lampenzahl gestatteten, ohne daß die anderen Lampen dadurch in ihrem Funktionieren gestört wurden.

Für die elektrischen Bogenlampen wurde diese Frage durch die JABLOCHKOWSche Kerze (1876) und durch die Differentiallampe von v. HEFNER-ALTENECK (1879) gelöst. JABLOCHKOW verzichtete ganz auf das Regulierwerk und ordnete die beiden Elektroden, zwischen denen sich der Lichtbogen ausbilden sollte, unmittelbar neben-einander und nur durch eine leicht schmelzende, aber isolierende Zwischenschicht aus Gips getrennt an (Abb. 149). Zur Erzeugung des Lichtbogens nach dem Einschalten des Stroms wurde auf die Enden der Elektroden jedesmal ein sie verbindendes Kohleplättchen aufgelegt. Um gleichmäßigen Abbrand beider Elektroden zu erzielen, mußten zum Betrieb dieser Lampen Wechselströme verwendet werden, während man sonst damals nur Gleichstrom benutzte. Durch die Verbesserung der Regulier-werke ist diese Lampenart nach einigen Jahren wieder verdrängt worden. Das Prinzip

der Differentiallampe von v. HEFNER-ALTENECK ist dagegen, auch bis heute noch beibehalten.

Die weitere Entwicklung der in den beiden folgenden Jahrzehnten sich sehr stark verbreitenden Bogenlampe beschränkte sich längere Zeit im wesentlichen auf Ausbildung zahlreicher Arten von Regulierwerken, die aber keine prinzipiellen und durchgreifenden Verbesserungen mit sich brachten. Erst im Laufe der 90er Jahre wurde die Bogenlampe weiter vervollkommen. Einerseits wurde durch teilweisen Luftabschluß die Brenndauer erhöht und die Dauerbrandlampe von JANDUS ausgebildet. Während hierbei eine Verringerung der Lichtausbeute mit in Kauf genommen werden mußte, wurde andererseits durch die Verwendung der mit

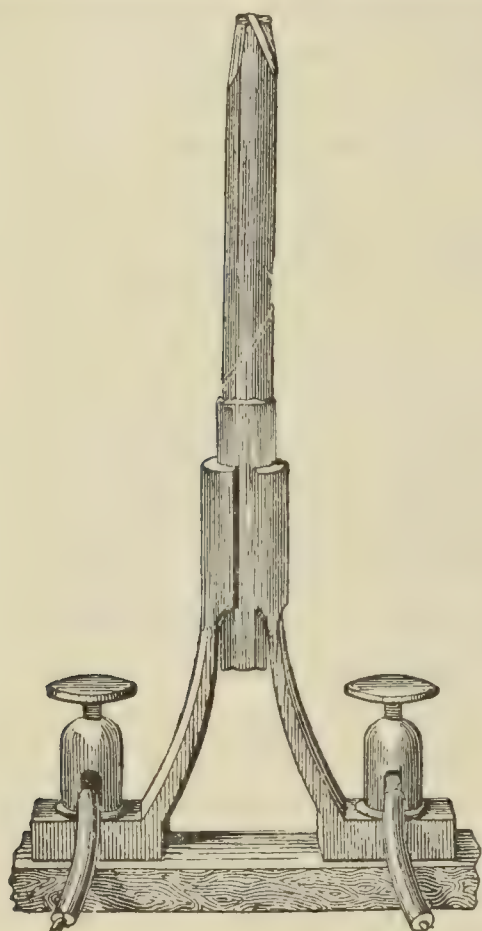


Abb. 149.
JABLOCHKOWSche Kerze.

Leuchtsalzen getränkten Kohlen, die erstmals von BREMER im Jahre 1899 herausgebracht wurden, eine sehr bedeutende Erhöhung der Lichtausbeute der Bogenlampen auf den 3–4fachen Wert der bisherigen erreicht. Die ersten hierzu benutzten Bogenlampen hatten schräg nebeneinander angeordnete Kohlenstifte im Gegensatz zu der sonst üblichen Anordnung vertikal übereinanderstehender Kohlen. Aber auch hierfür wurden einige Jahre später Effektkohlen mit annähernd gleich hoher Lichtausbeute erstmals von BLONDEL ausgebildet.

Das erste Jahrzehnt des laufenden Jahrhunderts war hauptsächlich der Vervollkommenung und Erhöhung der Betriebssicherheit der Bogenlampen mit Effektkohlen vorbehalten. Auf lange Brenndauer wurde zunächst weniger Wert gelegt und diese höchstens durch Anwendung sehr langer Kohlenstäbe oder mehrerer Kohlenpaare in einer Lampe zu erreichen gesucht. Schließlich gelang es aber doch JANDUS und auf einem andern Wege auch CARBONE im Jahre 1910, die Effektkohlen unter annäherndem Luftabschluß in der Lampe brennen zu lassen. Hierdurch wurde bei nur wenig verminderter Lichtausbeute eine Erhöhung der

Brenndauer auf das 4–8fache erreicht, ohne daß die im Innern der Lampe sich niederschlagenden Rückstände der Leuchtsalze die Lichtausstrahlung beeinträchtigen.

Neben den Bogenlampen mit Kohlenelektroden haben die von STEINMETZ ausgebildeten Lampen mit Magnetit- und Titanelektroden seit 1906 in Amerika größere Verbreitung gewonnen. Ferner sind Lampen mit sehr langem Lichtbogen zwischen Quecksilberelektroden, besonders in Gestalt der Quarz-Quecksilberlampe zur Anwendung gekommen, die den erstmals 1896 von ARONS näher untersuchten Quecksilberlichtbogen im luftleeren Raum verwerten. Schließlich hat auch das zuerst 1903 von MOORE näher beschriebene Hochspannungs-Röhrenlicht einige praktische Bedeutung erlangt.

Die wichtigste Lampenart für die weitgehende Ausbreitung der elektrischen Beleuchtung war stets das elektrische Glühlicht (s. a. Glühlampen), weil nur mit ihm die meistens erforderlichen niedrigen Lichtstärken zu erhalten sind. Die ersten praktisch brauchbaren elektrischen Glühlampen wurden Ende der 70er Jahre

des vorigen Jahrhunderts von EDISON hergestellt. Nach langen vergeblichen Versuchen mit Platindrähten als Glühkörper war EDISON dazu übergegangen, verkohlte Pflanzenfaser in sorgfältig evakuierten Glasgefäßen durch den elektrischen Strom zum Glühen zu bringen, was zu dem gewünschten Erfolg führte. Der Aufbau der ersten damals auf den Markt gebrachten Glühlampen (Abb 150) ist auch heute noch im wesentlichen derselbe geblieben. Außer von EDISON wurden zur damaligen Zeit auch von SWAN, MAXIM und LANE-FOX Kohlefadenlampen herausgebracht. Der Verbrauch der Lampen war anfänglich 5 Watt pro Kerze, wurde aber schon im Laufe der 80er Jahre durch verschiedene Verbesserungen des Herstellungsverfahrens nach und nach auf 3–3,5 Watt pro Kerze herabgesetzt. Jedoch konnten die Lampen nur für niedrige Spannungen bis zu höchstens 130 Volt hergestellt werden; erst Mitte der 90er Jahre gelang es, dauerhafte Kohlefadenlampen für die doppelte Betriebsspannung bis zu etwa 250 Volt herauszubringen. Hierdurch war den Elektrizitätswerken die Möglichkeit gegeben, bedeutend ausgedehntere Bezirke direkt mit Gleichstrom ohne Umformung zu versorgen, während dies früher wegen der allzu hoch anwachsenden Kosten für die Leitungsnetze nicht durchführbar war. Weitere grundlegende Verbesserungen der Kohlefadenlampen erfolgten erst etwa 1905 durch die Einführung der metallisierten Kohlefäden nach dem Verfahren von HOWELL und WHITNEY.



Abb. 150.
EDISONsche
Glühlampe.

Dagegen war man schon seit dem Ende der 90er Jahre erfolgreich bemüht, andere bedeutend ökonomischere Lampenarten an die Stelle der Kohlefadenlampen treten zu lassen. Hauptsächlich gab die starke Konkurrenz der Gasbeleuchtung hierzu dringende Veranlassung; auf diesem Gebiete war damals durch die allgemeine Einführung des Gasglühlichts eine ganz bedeutende Verbilligung der Beleuchtung erreicht worden. Nach dem im Jahre 1897 patentierten Verfahren von NERNST gelang es, in der Nernstlampe Glühkörper aus Metalloxyden, hauptsächlich Zirkon- und Thoriumoxyd, zu benutzen, die zwar im kalten Zustande den elektrischen Strom nicht leiten, aber nach Anwärmung ein erheblich mehr weißes und bedeutend ökonomischeres Licht ausstrahlen als die Kohlefadenglühlampe.

Ungefähr gleichzeitig mit der Nernstlampe kam die nach einem Verfahren von AUER VON WELSBACH hergestellte Osmiumlampe auf den Markt, die einen noch etwas geringeren Stromverbrauch erzielen ließ. Während die früheren zahlreichen Versuche, gezogene dünne Metalldrähte für die Glühkörper elektrischer Lampen zu benutzen, alle fehlgeschlagen waren, beruhte das Verfahren von AUER auf der Herstellung gepreßter Fäden aus pulverförmigem Osmium, dem durch ein organisches Bindemittel der erforderliche Zusammenhalt gegeben wird; erst nachträglich werden die organischen Substanzen aus dem Bindemittel durch Ausglühen entfernt. Die Osmiumlampe konnte sich zwar nur in beschränktem Maße einführen, weil sie nur für niedrige und nicht für die normalen Betriebsspannungen hergestellt werden konnte; sie zeigte aber den Weg zu der weiteren sehr erfolgreichen Entwicklung der Metallfadenlampe.

Zunächst erschien im Jahre 1905 die Tantallampe als Ergebnis der Versuche von v. BOLTON. Es war ihm gelungen, das Tantal rein und in einer Form herzustellen, die ein Ausziehen zu äußerst dünnen Drähten gestattete; mit Osmium war dies nicht möglich gewesen. Die Tantallampe konnte bei ungefähr gleichem Stromverbrauch wie bei der Nernstlampe von Anfang an für die meist übliche Betriebsspannung von 110 Volt hergestellt werden.

Alle diese seit Anfang des laufenden Jahrhunderts neu eingeführten Lampenarten wurden an Stromersparnis durch die Wolframlampe übertroffen, die seit 1906 auf den Markt gebracht wurde und nur noch den dritten Teil des Stromverbrauches der Kohlenfadenlampen benötigte. Diese Lampenart hat sich als außerordentlich entwicklungsfähig erwiesen und erscheint dazu berufen, binnen wenigen Jahren alle anderen elektrischen Glühlampenarten fast vollständig zu ersetzen. In ihrer letzten Ausbildungsform dürfte sie sogar auch die Bogenlampe in sehr vielen Fällen verdrängen.

Zunächst wurden die Metallfadenlampen mit Glühfäden aus Wolfram nach einem von JUST und HANAMAN ausgebildeten Substitutionsverfahren oder aus kolloidalem Wolfram nach einem Verfahren von KUZEL, ferner auch in ähnlicher Weise wie die Osmiumlampen hergestellt. Im Laufe der Jahre wurde der anfangs recht eng begrenzte Bereich der möglichen Lichtstärken und Spannungen sehr erweitert und zugleich auch der Aufbau der Lampe und das Fabrikationsverfahren in verschiedener Hinsicht verbessert. Der wichtigste Fortschritt erfolgte im Jahre 1911, als es gelang, das Wolfram ebenso wie andere Metalle bis zu den feinsten Drähten von $\frac{1}{100}$ mm auszuziehen. Hierdurch wurde es ermöglicht, die Wolframlampen für alle gebräuchlichen Lichtstärken herzustellen und ihnen eine bedeutend erhöhte Festigkeit zu geben.

Die weitere Ausbildung der Wolframdraht-Fabrikation führte schließlich zur Verwendung spiralförmig aufgewickelter Drähte in Lampen, die nicht mehr evakuiert, sondern mit Stickstoff gefüllt sind. Auf diese Weise wurde eine weitere sehr bedeutende Verminderung des Stromverbrauchs bis unter 0,5 Watt pro Kerze zunächst für hohe Lichtstärken erzielt. Im Jahre 1913 wurden Lampen dieser Art für 600 bis 4000 Kerzen auf den Markt gebracht.

Beschreibung der verschiedenen Lampenarten.

A. Bogenlampen.

Die elektrische Bogenlampe beruht auf der Erzeugung eines Lichtbogens zwischen zwei Elektroden, die meist aus Kohle und nur in einzelnen besonderen Fällen aus Metall oder Metalloxyden bestehen. Zur Bildung des Lichtbogens müssen die beiden Elektroden erst zur Berührung gebracht und dann wieder bis auf einen bestimmten Abstand auseinandergezogen werden. Hierzu ist ein Regulierwerk erforderlich, das zugleich beim allmählichen Abbrennen der Elektroden diese nachschiebt und so die Länge des Lichtbogens und damit auch seine Lichtstärke unverändert erhält. Wenn das Regulierwerk direkt von dem auch die Kohlen durchfließenden Strom mittels eines Elektromagneten betätigt wird, so wird die Bogenlampe als Hauptstromlampe bezeichnet (schematische Darstellung, s. Abb. 151). Wird dagegen die an der Lampe herrschende Spannung durch eine in Nebenschluß zur Lampe selbst geschaltete Spule zur Regulierung benutzt, so hat man es mit einer Nebenschlußlampe zu tun (Abb. 152). Bei den meisten neueren Bogenlampen wird sowohl der Strom als auch die Spannung an der Lampe zur Regulierung herangezogen, und die Differenz der Wirkungen beider übt die Regulierung aus; Lampen dieser Art werden deshalb Differentialbogenlampen genannt (Abb. 153).

Während fast alle Glühlampenarten ohne Unterschied für Gleichstrom und Wechselstrom verwendbar sind, müssen die Bogenlampen je nach der Stromart besonders eingerichtet werden, weil die für Gleichstrom bemessenen Elektromagnete des Regulierwerks bei Verwendung in Wechselstromanlagen nicht richtig

funktionieren würden. Für Wechselstrombetrieb wird das Regulierwerk meist in Gestalt eines kleinen Motors ausgebildet, einer Kupferscheibe, die ihren Antrieb durch Elektromagnete erhält, deren einer vom Hauptstrom der Lampe durchflossen wird, während der andere im Nebenschluß zur Lampe liegt.

Auch die Kohlendimensionen sind bei Gleichstrom und Wechselstrom verschieden. Bei ersterem haben beide Kohlen fast stets verschiedene Stärke, u. zw. muß die positive Kohle wegen ihres rascheren Abbrandes dicker gewählt werden als die negative. Bei Wechselstrom ist dagegen jede Kohle abwechselnd positiv und negativ, und deswegen brennen beide Kohlen gleich rasch ab und können von gleicher Stärke gewählt werden.



Abb. 151.
Schema einer
Hauptstrom-
bogenlampe.



Abb. 152.
Schema einer Nebenschluß-
bogenlampe.

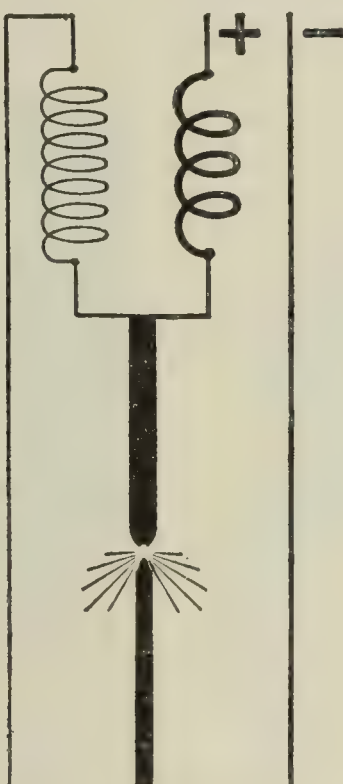


Abb. 153.
Schema einer Differential-
bogenlampe.

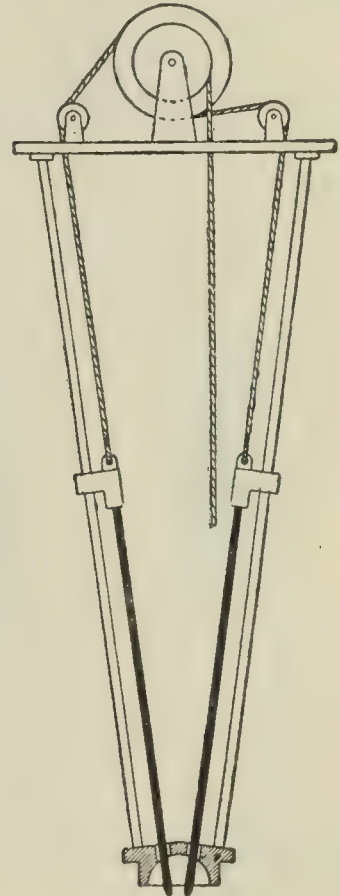


Abb. 154.
Schräge Kohlenanordnung
mit Sparer.

Die Kohlenstifte werden in den Lampen entweder senkrechtstehend übereinander oder schrägstehend nebeneinander angeordnet. Im ersteren Falle wird das direkt senkrecht nach unten gehende Licht durch den Schatten der Unterkohle etwas beeinträchtigt und die Hauptmenge des Lichtes in schräg seitlicher Richtung ausgestrahlt. Bei schräg nebeneinanderstehenden Kohlen (Abb. 154) ist dagegen die Hauptaustrahlungsrichtung direkt nach unten. Bei Lampen dieser Art wird der Lichtbogen meist in einem halbkugelförmigen oder flachausgehöhlten sog. Sparer aus sehr schwer schmelzbarem Material (Chamotte, Magnesia) angeordnet. Hierdurch wird der Kohlenabbrand vermindert, und außerdem wirkt der Sparer als Reflektor des nach oben ausgestrahlten Lichtes.

Die äußere Schaltung der Bogenlampen unterscheidet sich ganz wesentlich von derjenigen der Glühlampen. In den meisten Fällen kann die Bogenlampe nicht direkt an die vorhandene Betriebsspannung angeschlossen, sondern es müssen mehrere Lampen in Hintereinanderschaltung gebrannt werden, im allgemeinen 2 bei 110 und 4 bei 220 Volt ($e_1 - e_4$ im Schaltungsschema Abb. 155); in neuerer Zeit trifft man öfters auch 3 Lampen an 110 Volt und 5 oder 6 Lampen an 220 Volt

angeschlossen. Die in einem Stromkreis hintereinander geschalteten Lampen können immer nur gleichzeitig brennen. Wenn eine Lampe allein in einem Stromkreis ausgeschaltet werden und die übrigen Lampen dieses Stromkreises weiterbrennen sollen, so muß an die Stelle der ersteren ein die gleiche Spannung und Stromstärke aufnehmender Ersatzwiderstand geschaltet werden. Derartige Ersatzwiderstände werden in Bogenlampenstromkreisen für 220 Volt oder noch höhere Spannung oft auch normalerweise in Verbindung mit einem selbsttätigen Schalter verwendet, um zu verhindern, daß beim Erlöschen einer Lampe deren Nebenschluß-Magnetspule durch zu hohe Spannung beschädigt wird und auch die anderen Lampen des Stromkreises erlöschen.

In jeden Bogenlampenstromkreis muß im allgemeinen auch ein Vorschaltwiderstand (Abb. 156) eingeschaltet werden, der das Auftreten zu hoher Stromstärke beim Einschalten verhüten und außerdem die Schwankungen der Strom-

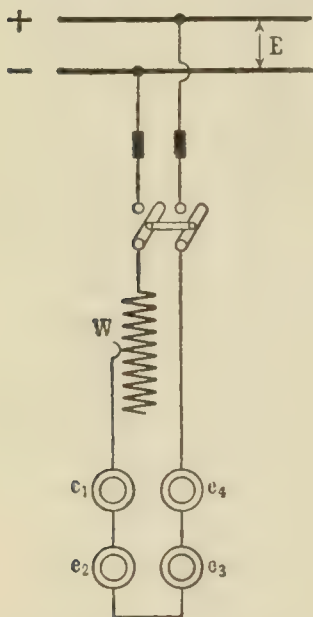


Abb. 155.
Vierschaltung von Bogenlampen (e_1 bis e_4) mit Vorschaltwiderstand W .



Abb. 156.
Vorschaltwiderstand für Bogenlampen.

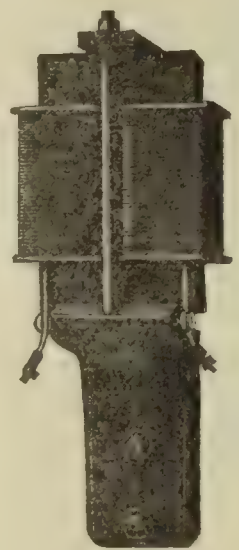


Abb. 157.
Vorschaltdrosselspule für Bogenlampen.

und Lichtstärke beim Nachregulieren der Lampe verringern soll. Ferner dient dieser regulierbar eingerichtete Vorschaltwiderstand zum Einstellen der richtigen Stromstärke des Bogenlampenstromkreises. Für Wechselstrom-Bogenlampen können an Stelle der Vorschaltwiderstände auch Vorschaltdrosselspulen (Abb. 157) treten; es sind dies Kupferdrahtspulen mit einem geschlossenen Eisenblechkern. Sie erfüllen denselben Zweck wie die Vorschaltwiderstände, verbrauchen aber für sich selbst erheblich weniger Energie. Außerdem geben manche Arten von Wechselstrom-Bogenlampen in Verbindung mit Drosselspulen eine etwas größere Lichtstärke als bei Verwendung von Vorschaltwiderständen.

Bei Wechselstrom ist man auch nicht an eine bestimmte Zahl von hintereinander zu schaltenden und gleichzeitig zu brennenden Bogenlampen gebunden, sondern man kann mit Hilfe eines zwischen die Stromzuführung und den Lampenstromkreis geschalteten Transformators Lampen in beliebiger Zahl oder auch eine Lampe einzeln anschließen, ohne daß hierdurch erhebliche Energieverluste entstehen. Zu diesem Zweck ist von den beiden Wicklungen des Transformators die eine für die vorhandene Betriebsspannung zu bemessen, während die Bemessung der anderen sich nach der anzuschließenden und hintereinander zu schaltenden Lampenzahl richtet. Diesem Vorteil der Wechselstrombogenlampen steht der Nachteil der

an und für sich geringeren Lichtausbeute gegenüber (s. Tabelle S. 297). Bei den Lampen mit Reinkohlen ist der Unterschied sehr erheblich, dagegen bei den Lampen mit Effektkohlen nicht so bedeutend.

Wegen des großen Glanzes des auf einen sehr engen Raum konzentrierten Lichtbogens müssen die Bogenlampen im praktischen Gebrauch meist mit lichtzerstreuenden Glocken versehen werden. Hauptsächlich verwendet man Glocken aus Opalüberfangglas, weil dieses das Licht gut zerstreut und dabei nur wenig davon absorbiert. Der Lichtverlust beträgt bei diesen Glocken etwa 15–20 %. Wenn die Bogenlampen in großer Höhe angeordnet sind oder in anderer Weise dafür gesorgt ist, daß ihr Licht nicht blendend wirken kann, können auch Klarglasglocken benutzt werden, die nur 5–10 % Lichtverlust verursachen.

Die Angabe der Lichtstärke von Bogenlampen wird nach den Normen des Verbands Deutscher Elektrotechniker (*El. Ztschr.* 27, 479 [1906]) stets auf die mittlere untere hemisphärische Lichtstärke mit Klarglasglocke bezogen. Dieser Wert ergibt die mittlere Lichtstärke in dem ganzen Beleuchtungsgebiet, welches unterhalb einer durch den Lichtbogen gelegten Horizontalebene gelegen ist und für die praktische Ausnutzung des Bogenlichtes auch fast ausschließlich in Betracht kommt. Der Effektverbrauch pro Kerze ist nach den gleichen Normen für Bogenlampen einschließlich des in den Vorschaltwiderständen auftretenden Verlustes anzugeben und wird als praktischer spezifischer Effektverbrauch bezeichnet.

Im folgenden soll nunmehr eine Übersicht über die verschiedenen Bogenlampenarten und ihre Eigenschaften gegeben werden. Die Lampen werden hierbei nach der Kohlenart, der Art des Luftabschlusses und der Kohlenanordnung klassifiziert.

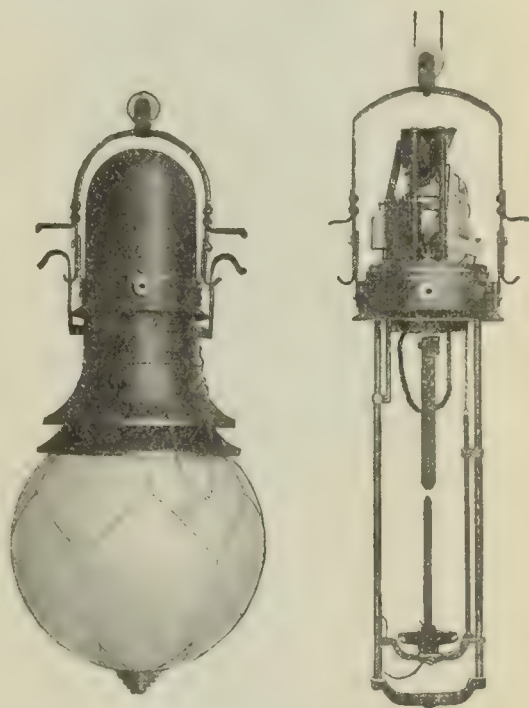


Abb. 158. und 159. Reinkohlenbogenlampe mit Glocke und ohne Glocke.

I. Bogenlampen mit Reinkohlen.

1. Offene Lampen.

a) Lampen mit übereinander stehenden Kohlen. Die offenen Reinkohlenbogenlampen mit übereinander stehenden Kohlen (Abb. 158 und 159) sind die älteste Bogenlampenart und waren vorzugsweise im Gebrauch, bis sie im Laufe der letzten Jahre in sehr vielen Fällen durch Bogenlampen mit Effektkohlen oder durch hochkerzige Metalldrahtlampen ersetzt wurden. Bei Gleichstrombetrieb wird als negative Kohle unten in die Lampe eine homogene Reinkohle ohne Zusätze eingesetzt; die positive, etwas stärkere Kohle sitzt darüber und ist eine sog. Dochkohle (s. Elektrische Kohlen). In Wechselstromlampen werden zwei gleich starke Dochkohlen benutzt. Der Docht dient nur dazu, ruhiges Brennen der Lampe zu erzielen, und nicht zur Erhöhung der Lichtausbeute.

Die Reinkohlenbogenlampen werden im allgemeinen für Lichtstärken von 200–2000 Kerzen bei Gleichstrom und von 200–700 Kerzen bei Wechselstrom hergestellt. Die Typenbezeichnung erfolgt wie bei allen Bogenlampen nicht nach der Lichtstärke, sondern nach der Stromstärke, abgestuft von 4–20 Ampere. Bei

Lampen, die zu 2 bei 110 Volt oder zu 4 bei 220 Volt in einem Stromkreise brennen, herrscht direkt an der Lampe eine Spannung von 40–43 Volt, während der Überschuß an Spannung durch den Vorschaltwiderstand aufgezehrt wird. Werden 3 Lampen bei der Spannung von 110 Volt oder 6 bei 220 Volt in einen Stromkreis eingeschaltet, so wird die Spannung an der Lampe auf ca. 35 Volt herabgesetzt. Von dem Vorschaltwiderstand kann in diesem Falle bei entsprechender Konstruktion der Lampe ganz abgesehen werden.

Die Lichtausbeute der Reinkohlenbogenlampe ist bei hoher Stromstärke günstiger als bei niedriger. Der praktische spezifische Effektverbrauch beträgt etwa 1,0–0,5 Watt pro Kerze bei Gleichstrom, während bei Wechselstrom nur etwa 1,6–1,0 Watt pro Kerze je nach der Stromstärke erreicht werden.

Die Brenndauer der Reinkohlenbogenlampen beträgt je nach der Länge der Kohlenstifte etwa 10–18 Stunden. Zur Erhöhung der Brenndauer sind Lampen gebaut worden, in denen zwei Kohlenpaare



Abb. 160. Doppelkohlenbogenlampe.



Abb. 161. Tageslichtbogenlampe.

nebeneinander angeordnet sind; diese brennen abwechselnd, und hierdurch wird die doppelte Brenndauer wie mit einem Kohlenpaar erzielt (Abb. 160).

b) Lampen mit nebeneinander stehenden Reinkohlen. Bei diesen Lampen wird das Licht hauptsächlich nach unten ausgestrahlt. Der Lichtbogen beansprucht hierbei eine höhere Spannung von 80–90 Volt, und die Lampen werden deshalb einzeln an 110 Volt oder zu 2 an 220 Volt angeschlossen. In der Hauptsache wird diese Lampenart gegenwärtig nur noch als sog. Tageslichtbogenlampe (Abb. 161) benutzt. Hierbei ist in einigem Abstand unterhalb des Lichtbogens eine aus verschiedenen gefärbten Gläsern kombinierte durchsichtige Scheibe angeordnet, wodurch das Licht der Lampe eine dem Tageslicht annähernd ent-

sprechende Farbe erhält. Da bei diesem Licht alle Farben das gleiche Aussehen wie bei Tageslicht behalten, werden Lampen dieser Art öfters in Färbereien benutzt.

2. Geschlossene Bogenlampen mit Reinkohlen.

a) Lampen mit übereinander stehenden Kohlen. Wenn der Lichtbogen außer durch die allgemein benutzte große Außenglocke auch noch durch eine kleinere, möglichst gut abgedichtete Glocke von der Außenluft abgeschlossen ist, brennen die Kohlen erheblich langsamer ab, und man erhält auf diese Weise sog. geschlossene oder Dauerbrandbogenlampen (*El. Ztschr.* 18, 763 [1897]) für eine Brenndauer von 100 bis zu 300 Stunden mit einem Kohlenpaar (Abb. 162). Die obere und untere Kohle werden hierbei gleich stark gewählt, jedoch bei Gleichstrom die untere negative wegen ihres geringeren Abbrands kürzer als die obere positive. Die Lichtbogenspannung ist bei geschlossenen Lampen ungefähr doppelt so hoch wie bei offenen; sie brennen daher einzeln bei 110 Volt und zu 2 hintereinander bei 220 Volt.

Die größere Brenndauer wird bei den Dauerbrandbogenlampen durch eine geringere Lichtausbeute erkauft. Der spezifische Effektverbrauch ist bei Gleichstrombetrieb etwa 1,2–1,8, bei Wechselstrom sogar etwa 2,4–2,8 Watt pro Kerze. Infolgedessen sind die Dauerbrandbogenlampen seit dem Aufkommen der Metallfaden-

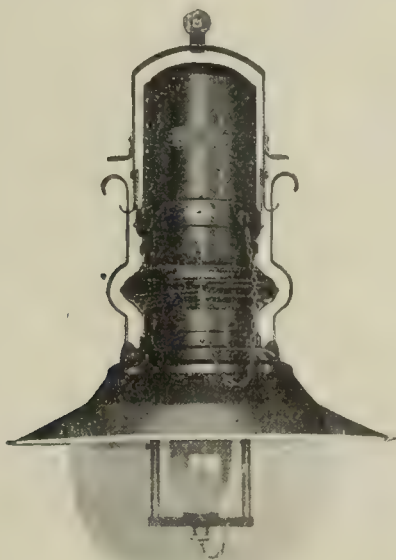


Abb. 162. Dauerbrandbogenlampe.

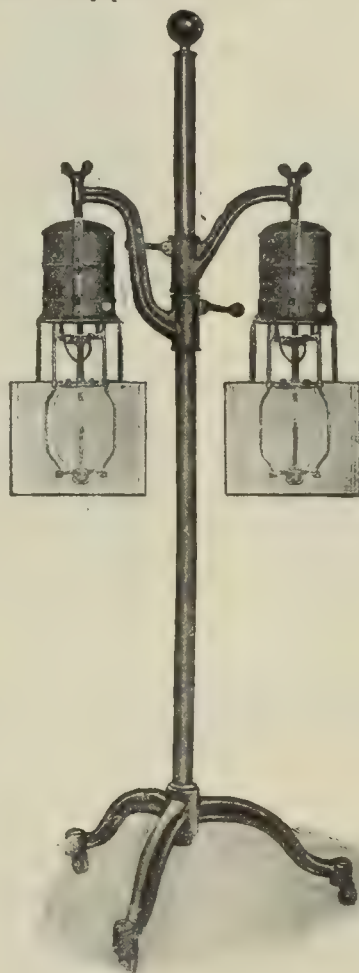


Abb. 163.
Dauerbrandbogenlampe mit Stativ
für photographische Zwecke.

lampen fast vollständig außer Gebrauch gekommen, zumal auch ihr Licht erheblich unruhiger als bei anderen Bogenlampenarten ist und einen für Beleuchtungszwecke weniger angenehmen bläulich-violetten Farbenton aufweist.

Dagegen macht ihre Lichtfarbe und ihr Reichtum an Strahlen von kurzer Wellenlänge die Dauerbrandbogenlampen besonders geeignet für alle Fälle, in denen es auf die chemische Wirksamkeit des Lichtes ankommt, z. B. für photographische und Lichtpauszwecke. Hierfür werden sie in sehr ausgedehntem Maße benutzt (Abb. 163) und sind bisher noch von keiner andern künstlichen Lichtquelle an Wirksamkeit übertroffen worden. Besonders stark ist die hauptsächlich vom Lichtbogen selbst und weniger von den glühenden Kohlenenden hervorgerufene chemische

Wirksamkeit, wenn die Spannung am Lichtbogen recht hoch, bis zu etwa 150 Volt, und dementsprechend der Lichtbogen recht lang gewählt wird. Die Lampen werden dann einzeln an 220 Volt mit Vorschaltwiderstand angeschlossen.

Eine geschlossene Bogenlampe mit beschränktem Luftzutritt ist die sog. Sparbogenlampe (Abb. 164 und 165). Sie besitzt nur eine, durch Federkraft möglichst gut abgedichtete Überglocke und läßt eine Brenndauer von 20–30 Stunden erzielen. Die sehr leicht auswechselbaren Kohlenstifte dieser Lampe sind sehr dünn, und deshalb wird ein bedeutend geringerer Kohlenverbrauch als bei anderen Bogenlampenarten erreicht (s. Tab. S. 297), worauf auch der Name Sparbogenlampe zurückzuführen ist. Ihre Lichtausbeute ist etwa 10–15 % ungünstiger als bei offenen Reinkohlenbogenlampen für gleichen Energieverbrauch. Die Sparbogenlampen werden für Lichtstärken von 300–1300 Kerzen bei Stromstärken von 3–8 Ampère hergestellt. Bezüglich Lampenspannung und Schaltung entsprechen sie den Dauerbrandbogenlampen. Für Wechselstrombetrieb sind sie weniger gut geeignet.

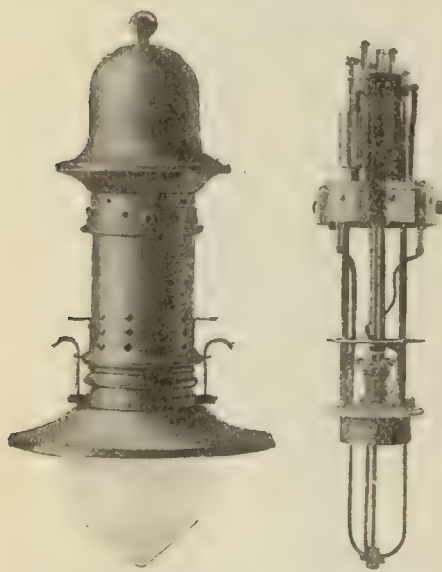


Abb. 164. und 165. Sparbogenlampe mit Glocke und ohne Glocke.

Die den Sparbogenlampen ähnlichen und früher öfters benutzten kleinen Bogenlampen, sog. Miniatur- oder Liliputlampen für 1–2 Ampère und Lichtstärken von 100–200 Kerzen sind seit Auftreten der Metallfadenlampe ganz verschwunden.

b) Geschlossene Lampen mit nebeneinander stehenden Kohlen. Bogenlampen mit beschränktem Luftzutritt sind in ähnlicher Konstruktion wie die Sparbogenlampen auch schon mit nebeneinander stehenden Kohlen ausgeführt worden, haben aber nur geringe Verbreitung gefunden, da sie gegenüber den Sparbogenlampen mit übereinander stehenden Kohlen keine bemerkenswerten Vorteile aufweisen.

II. Bogenlampen mit Effektkohlen.

1. Offene Lampen.

a) Lampen mit nebeneinander stehenden Kohlen. Eine sehr bedeutende Erhöhung der Lichtstärke und Lichtausbeute wird durch Verwendung der leucht-salzgetränkten Effektkohlen an Stelle der Reinkohlen in den Bogenlampen erzielt (*El. Ztsch.* 21, 546 [1900]; 23, 702 [1902]; 24, 167 [1903]; 30, 1055, 1079 [1909]). Über Herstellung und Zusammensetzung der Effektkohlen s. Elektroden und Elektrische Kohlen. Da die Leuchtzusätze im Lichtbogen selbst zur Verdampfung gelangen liefert dieser einen sehr erheblichen Teil der ausgestrahlten Lichtmenge, während bei Reinkohlen die Lichtentwicklung fast ausschließlich von den weißglühenden Kohlenenden ausgeht. Je nach der Wahl der Leuchtzusätze kann man weiße, gelbe oder rote Lichtfarbe erzielen. Letztere wird nur für Spezialzwecke beispielsweise zur Beleuchtung von Fleischerläden benutzt.

Die Effektkohlen wurden in den ersten Jahren nach ihrer Einführung durch BREMER fast ausschließlich und auch später noch in überwiegendem Maße in Bogenlampen mit schräg nebeneinander stehenden Kohlen (Abb. 166 und 167) verwendet, auch der Name „Intensiv-Flammenbogenlampen“ ist hierfür in Gebrauch. Die übliche Stromstärke ist hierbei 6–15 Ampere, die Lampenspannung

45–48 Volt, wobei 2 Lampen bei 110 Volt oder 4 bei 220 Volt hintereinander geschaltet werden. Die Lichtstärke beläuft sich auf 1200–4600 Kerzen. Die Lichtausbeute ist von der Stromstärke und Stromart in geringerem Maße abhängig als bei Reinkohlenbogenlampen. Der praktische spezifische Effektverbrauch beträgt etwa 0,25–0,17 Watt pro Kerze bei Gleichstrom und etwa 0,35–0,25 Watt pro Kerze bei Wechselstrom. Diese Werte gelten für gelbe Lichtfarbe, während sie bei weißem Licht um etwa 20% höher ausfallen.

Die Kohlenstifte für Lampen mit nebeneinander stehenden Kohlen sind erheblich dünner als bei der Kohlenanordnung übereinander. Zur Erzielung ausreichender Brenndauer müssen deshalb ziemlich lange Kohlenstifte von etwa $\frac{1}{2} m$ oder mehr benutzt werden. Damit hierbei kein zu großer Spannungs- und Energieverlust in den Kohlen selbst auftritt, wird in diese meist ein dünner Zinkdraht eingelegt, der den größten Teil des Stromes von der Zuführungsstelle bis zum Lichtbogen fortleitet und dort mit der Kohle abbrennt; zum gleichen Zwecke werden die Effektkohlen manchmal auch auf ihrer Oberfläche mit einem dünnen galvanischen Kupferüberzug versehen.

Die Brenndauer der Lampen mit nebeneinander stehenden Effektkohlen beträgt je nach der Kohlenlänge etwa 8–16 Stunden. Beim Austausch der Kohlen müssen die Lampen jeweils auch gründlich gereinigt und die festen Rückstände der verdampften Leuchtsalze aus dem Innern der Lampenglocke entfernt werden. Durch geeignete Ventilationseinrichtungen in der Glocke und dem Lampenmantel werden die entwickelten Dämpfe zum großen Teil schon während des Brennens aus dem Lampeninnern fortgeleitet.

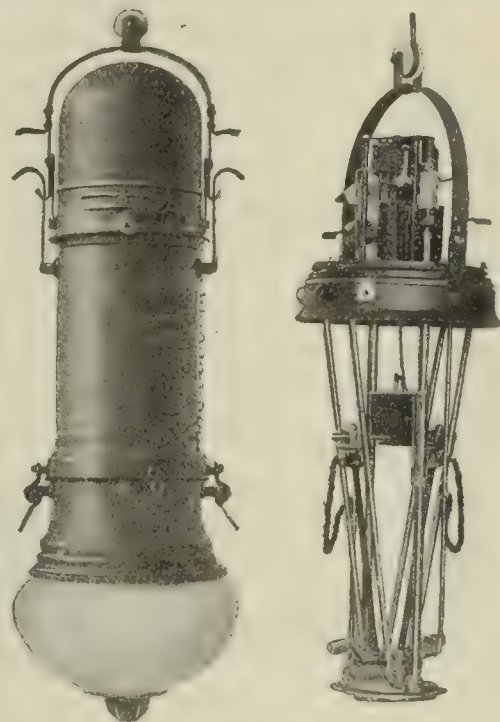


Abb. 166. und 167. Bogenlampe mit nebeneinanderstehenden Effektkohlen mit Glocke und ohne Glocke.

Um die Brenndauer zu erhöhen, sind Bogenlampen der besprochenen Art auch als sog. Magazinlampen ausgebildet worden; diese enthalten eine größere Zahl von Kohlenpaaren, von denen sich immer ein neues selbsttätig vorschiebt, sobald ein Paar abgebrannt ist. Lampen dieser Art sind in England öfters zur Verwendung gelangt, während sie auf dem Kontinent nur wenig in Gebrauch sind.

b) Lampen mit übereinander stehenden Effektkohlen. Für Bogenlampen mit übereinander angeordneten Effektkohlen werden hauptsächlich die sog. TB-Kohlen benutzt. Sie besitzen einen starken, vorzugsweise aus den Leuchtsalzen bestehenden Kern und einen dünnen äußeren Mantel aus Reinkohle. Die Lichtausbeute dieser Lampen ist etwas günstiger als bei den Lampen mit nebeneinander stehenden Kohlen; sie erreichen die oben angegebenen Werte für den spezifischen Effektverbrauch mit Kohlen für rein weiße Lichtfarbe, die hierbei meist benutzt werden. Die Lampen mit TB-Kohlen werden für die gleichen Strom- und Lichtstärken hergestellt wie die Lampen mit nebeneinander stehenden Effektkohlen, dagegen ist die Spannung am Lichtbogen um einige Volt niedriger. Um nicht zu viel Spannung im Vorschaltwiderstand vernichten zu müssen, wird hierbei öfters Dreischaltung bei 110 Volt oder Sechsschaltung bei 220 Volt benutzt.

Da die TB-Kohlen ebenso stark wie die Reinkohlen gewählt werden können, ist auch ihre Brenndauer annähernd dieselbe und erreicht je nach der Kohlenlänge etwa 10–18 Stunden. Störende Gase und Dämpfe werden beim Abbrennen der TB-Kohlen in geringerem Maße entwickelt als bei den Effektkohlen für nebeneinander stehende Anordnung.

2. Geschlossene Lampen mit Effektkohlen.

Den großen Stromersparnissen, die durch Verwendung der Effektkohlen bei der Bogenlampenbeleuchtung erzielt werden, stehen erhöhte Ausgaben für Kohlenersatz und Bedienung gegenüber. Es lag daher das Bestreben nahe, durch Ausnutzung des Prinzips des eingeschlossenen Lichtbogens auch bei den Lampen mit Effektkohlen eine größere Brenndauer und damit Ersparnisse an Kohlenverbrauch



Abb. 168.
Dauerbrandflammbogenlampe
(Flammecolampe).

und Bedienung zu erreichen. Dem standen jedoch große Schwierigkeiten entgegen, weil die Effektkohle nicht ebenso wie die Reinkohle fast vollständig verbrennt; vielmehr bilden die zum Verdampfen gebrachten Leuchtsalze eine erhebliche Menge von Rückständen, die sich bei eingeschlossenem Lichtbogen in der Lampe selbst ablagern müssen. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es aber auch, geschlossene Bogenlampen mit übereinander stehenden Effektkohlen (Dauerbrand-, Flammenbogenlampen) befriedigend auszubilden (*El. Ztschr.* 29, 344 [1908]; 31, 918, 963 [1910]). Von den verschiedenen Typen soll die sog. Flammecolampe der AEG nachstehend beschrieben werden (Abb. 168); nach ähnlichem Prinzip bei anderer konstruktiver Ausführung arbeiten die Lampen der SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE und die Dia-Lampe von KÖRTING und MATHIESEN.

Die durch Federdruck möglichst luftdicht an das Gehäuse angepreßte Glocke der Flammecolampe besitzt eine konische Form mit einer Einschnürung in der Mitte. Hierdurch wird erreicht, daß der Teil oberhalb der Einschnürung vom Lichtbogen direkt bestrahlt und erhitzt wird; infolge der dadurch entstehenden höheren Temperatur können sich hier keine Rückstände der verdampften Leuchtsalze kondensieren, und die Lichtausstrahlung durch diesen Glockenteil wird deswegen im Verlauf der Brennzeit nicht geschwächt. Der untere Teil der Glocke, der für die Lichtausstrahlung nicht mehr in Betracht kommt, bleibt dagegen kühler, und hier können sich die Rückstände ansammeln und nach jeder Brennperiode entfernt werden. Die leichteren dampfförmigen Rückstände entweichen vom Lichtbogen aus in eine oberhalb desselben angeordnete wulstförmige Kondensskammer und können sich hier niederschlagen.

Für Lampen dieser Art ist nur die sog. Homogen-Effektkohle anwendbar; der äußere Reinkohlenmantel ist bei ihr vollständig in Wegfall gekommen. Die Lampen werden für Stromstärken von 8–15 Ampère mit einer Spannung am Lichtbogen von 40–45 Volt hergestellt und ergeben Lichtstärken von 900–2500 Kerzen. Der praktische spezifische Effektverbrauch beträgt bei Gleichstrom 0,25–0,30, bei Wechselstrom 0,30–0,35 Watt pro Kerze, ist also nicht erheblich höher als bei offenen Lampen mit Effektkohlen. Durch den Luftabschluß wird eine Brenndauer von 60–80 Stunden bei Gleichstrom und von 90–100 Stunden bei Wechselstrom erreicht. Eine sorgfältige Reinigung des Lampeninneren und das Entfernen der Rückstände ist nur nach jeder Brennperiode erforderlich.

Geschlossene Bogenlampen mit nebeneinanderstehenden Effektkohlen sind bisher noch nicht ausgeführt worden.

III. Bogenlampen mit Metallelektroden.

1. Magnetitlampen.

In der Magnetitbogenlampe (*El. Ztschr.* 25, 771 [1904]; 31, 298 [1910]) wird an Stelle der negativen Kohlenelektrode ein Stab verwendet, der im Inneren eines dünnen Metallmantels eine hauptsächlich aus pulverförmigem Magnetit (Eisenoxydul-oxyd) zusammengesetzte Masse enthält. Als obere positive Elektrode dient eine massive Kupferplatte. Der hierbei entstehende Lichtbogen gibt ein glänzend weißes, sonnenähnliches Licht, das fast ausschließlich vom Lichtbogen selbst ausgestrahlt wird. Die entwickelten Dämpfe werden durch einen die Lampe durchziehenden Schornstein abgesaugt und oben ins Freie geleitet, soweit sie sich nicht schon vorher kondensieren. Die von der GENERAL ELECTRIC COMPANY in Lynn hergestellte Lampe (Abb. 169) wird unter dem Namen Luminous Arc-Lamp in Amerika in ausgedehntem Maße, besonders für Straßenbeleuchtung angewendet. Sie wird für Stromstärken von 4–8 Ampère, eine Lichtbogenspannung von 65–80 Volt und Lichtstärken von 800–1700 Kerzen ausgeführt. Der praktische spezifische Effektverbrauch ist ungefähr 0,5 Watt pro Kerze, die Brenndauer einer Magnetitelektrode 100 bis 130 Stunden, während



Abb. 169.
Magnetitlampe.

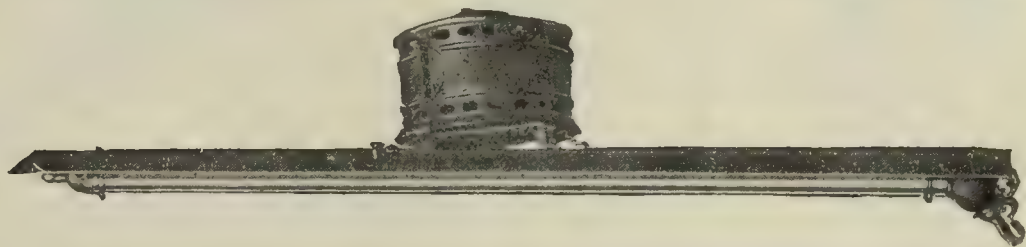


Abb. 170. Quecksilberdampf Lampe.

die obere Kupferelektrode sich nur sehr langsam abnutzt. In Amerika werden die Magnetitlampen vorzugsweise in größerer Anzahl in Reihe geschaltet, u. zw. wird bei vorhandenem Wechselstrom nicht die Betriebsspannung, sondern der Lampenstrom durch einen besonders ausgebildeten Transformator unter Zwischenschaltung eines Quecksilberdampf-Gleichrichters unverändert gehalten. In Europa haben sich diese Reihenschaltungssysteme nur wenig eingeführt, und aus diesem Grunde, zum Teil aber auch wegen des etwas unruhigen Lichtes haben die Magnetitbogenlampen hier keinen Eingang gefunden.

2. Quecksilberlampen.

a) Mit gewöhnlichem Glas. Die Quecksilberdampf Lampe (*El. Ztschr.* 23, 492 [1902]; 25, 1102 [1904]; 26, 1182 [1905]; 28, 599, 651, 753 [1907]; 31, 929 [1910]) beruht auf der Bildung eines sehr langen Lichtbogens zwischen Elektroden aus Quecksilber im luftleeren Raum. Die erstmals im Jahre 1900 in Amerika durch COOPER-HEWITT für den technischen Gebrauch ausgebildete Lampe besteht aus einer langen, luftleer ausgepumpten Glasröhre, an deren Enden sich Ausbuchtungen für die Elektroden befinden (Abb. 170). Die negative Elektrode ist stets Quecksilber, während für die positive auch Eisen, Kohle oder Graphit benutzt wird. Die Zündung des Lichtbogens erfolgt entweder von Hand durch Kippen der Röhre, wobei die beiden Elektroden

momentan miteinander in Berührung kommen, oder mit einer automatisch wirkenden Einschaltvorrichtung. Die Glasröhre wird im allgemeinen in horizontaler oder schräg geneigter Lage angeordnet. Zumeist werden die Lampen für eine Stromstärke von $3\frac{1}{2}$ Ampère und Lampenspannungen von 40 oder 80 Volt hergestellt; die Glasröhre ist hierbei etwa $\frac{1}{2} m$ oder $1 m$ lang. Die Lampen werden nebst einem Vorschaltwiderstand einzeln oder zu zwei hintereinander geschaltet. Die kürzeren Lampen haben 300–400, die längeren etwa 800 Kerzen; der praktische spezifische Effektverbrauch ist ungefähr 0,5 Watt pro Kerze. Da das verdampfte Quecksilber sich an den kühleren Stellen der Rohrwand immer wieder niederschlägt, kommt eine Erneuerung der Elektroden nicht in Frage. Die Lebensdauer einer Lampe erreicht ungefähr 2000 Stunden.

Die Quecksilberdampf Lampe strahlt ein auffallend grünes Licht aus, dem es fast vollständig an roten Strahlen fehlt. Alle roten Farbentöne sehen deshalb in

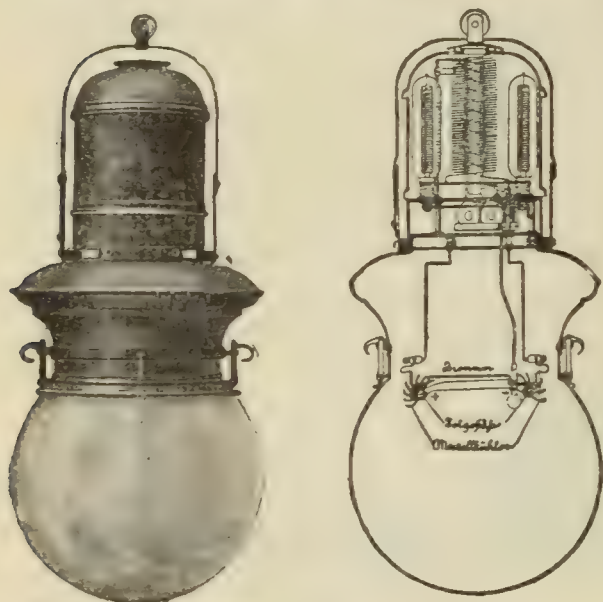


Abb. 171 und 172.
Quarz-Quecksilberlampe mit Glocke
und ohne Glocke.

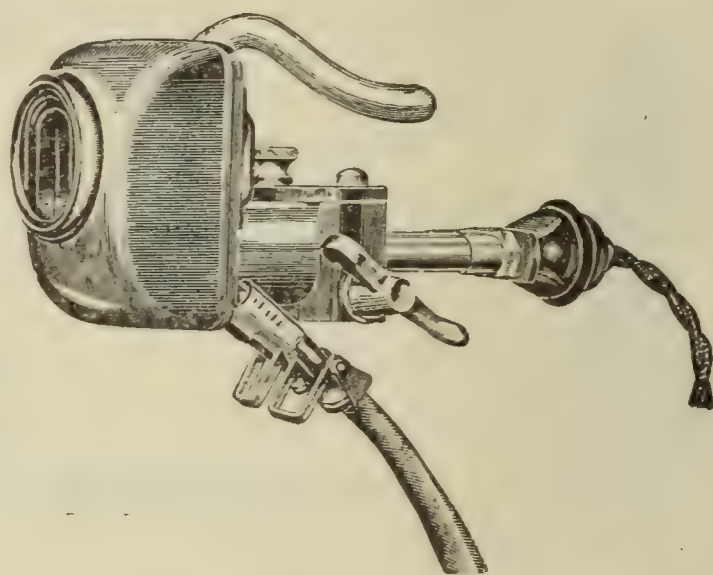


Abb. 173. Medizinische Quarzlampe.

diesem Licht stark verändert aus. Dagegen sind feine Gegenstände wegen des scharfen Hervortretens der Kontraste zwischen hell und dunkel im Quecksilberlicht besonders gut erkennbar. Die ungewöhnliche Lichtfarbe hat die Anwendbarkeit der Quecksilberlampe für Beleuchtungszwecke stark beschränkt. Dagegen zeigt ihr Licht wegen des Reichtums an kurzwelligen Strahlen eine große chemische Wirksamkeit, die durch Verwendung des für ultraviolette Strahlen durchlässigen Uviolglases von SCHOTT UND GENOSSEN in Jena an Stelle der Röhren aus gewöhnlichem Glas noch bedeutend verstärkt werden kann.

b) Quarz-Quecksilberlampen. Durch Verwendung von Röhren aus reinem durchsichtigen Quarz gelang es KÜCH, den Quecksilberlichtbogen auf sehr viel höhere Temperaturen zu bringen und zugleich bei erheblich höherer Lampenspannung auf einen bedeutend kleineren Raum zusammenzudrängen als bei den Quecksilberlampen aus gewöhnlichem Glas. Die Quarz-Quecksilberlampe (*El. Ztschr.* 28, 932 [1907]; 30, 395 [1909]; 33, 678 [1912]) enthält eine horizontal angeordnete Quarzröhre von nur etwa 8–15 cm Länge, in welcher der Lichtbogen durch Kippen mittels einer vollständig automatischen Einschaltvorrichtung gebildet wird (Abb. 171 und 172). Beide Elektroden bestehen aus Quecksilber und sind in den Polgefäßen untergebracht, die an die Enden der Quarzröhre angeschmolzen sind und gleichfalls aus Quarzglas bestehen. Die Pol

gefäße werden durch die sie umgebenden Metallflügel gekühlt und so die entwickelte Wärme nach außen abgeleitet. Die Quarzröhre ist nebst der Schalt- und Kippvorrichtung sowie dem Vorschaltwiderstand in einer bogenlampenähnlichen Armatur mit Opalglasglocke untergebracht. Der erste Stromstoß beim Einschalten wird durch Eisendrahtvorschaltwiderstände, ähnlich den für Nernstlampen benutzten, abgedämpft; dieselben dienen beim Betrieb der Lampe auch dazu, sie vor dem Einfluß größerer Spannungsschwankungen zu schützen.

Die Lampe wird für Stromstärken von $1\frac{1}{2}$ – $3\frac{1}{2}$ Ampère hergestellt und zum direkten Anschluß an 110 oder 220 Volt eingerichtet. Die Lichtstärke der verschiedenen Typen beläuft sich auf 500–3000 Kerzen. Der spezifische Effektverbrauch erreicht etwa 0,4–0,25 Watt pro Kerze infolge der sehr hohen Lichtbogentemperatur. Die Lebensdauer des Quarzbrenners beträgt durchschnittlich etwa 2000 Stunden. Die Farbe des Lichtes ist auffallend grün, jedoch enthält es schon erheblich mehr rote Strahlen als das Licht der Glas-Quecksilberlampe. Da die Quarzröhre die in großer Menge entwickelten ultravioletten Strahlen ungeschwächt durchläßt, muß die Quarzlampe für Beleuchtungszwecke stets mit einer Glasüberglocke benutzt werden, wodurch diese Strahlen vollständig absorbiert und unschädlich gemacht werden. Für medizinische Zwecke werden dagegen gerade die ultravioletten Strahlen in der hierfür ausgebildeten medizinischen Quarzlampe (Abb. 173) für Bestrahlungen ausgenutzt. Auch zur Sterilisation von Trinkwasser wird die Lampe wegen ihres hohen Gehaltes an chemisch wirksamen Strahlen verwendet.

Die Glas-Quecksilberlampe und die Quarzlampe können in ihrer normalen Ausführungsform nur für Gleichstrom benutzt werden. Sie sind neuerdings aber auch für direkte Speisung mit Wechselstrom eingerichtet worden; der Strom wird hierbei in der Lampe selbst in Gleichstrom umgewandelt.

3. MOORE-Licht.

Auch die schon seit den Fünfzigerjahren des vorigen Jahrhunderts bekannten GEISSLERSchen Röhren werden jetzt, allerdings in anderer Form, als künstliche Lichtquellen benutzt. Diese Röhren enthalten stark verdünnte Gase und werden von elektrischen Wechselströmen unter hoher Spannung gespeist. Bei dauernder Einschaltung verdünnt sich jedoch ihr Gasinhalt immer mehr, so daß die Stärke des Wechselstroms und die ausgestrahlte Lichtmenge rasch abnehmen. Durch ein sinnreich konstruiertes, ganz automatisch wirkendes Ventil gelang es MAC FARLAN MOORE, den Druck in diesen Röhren ständig auf gleicher Höhe zu halten, indem er das Ventil sich momentan ein wenig öffnen und Gas nachströmen läßt, sobald der Strom unter ein bestimmtes Maß sinkt. Mit Hilfe dieser Vorrichtung konnte das MOORE-Licht (*El. Ztschr.* 17, 637 [1896]; 31, 501 [1910]; 32, 1103 [1911]) zu einer praktisch verwendbaren Lichtquelle ausgebildet und auf gleichbleibender Lichtstärke gehalten werden.

Die MOORE-Lichtröhren (Abb. 174) werden meist in Längen von 20 bis zu 50 m zur Ausführung gebracht und in dem zu beleuchtenden Raume so angeordnet, daß dieser möglichst gleichmäßig beleuchtet ist. Mit Rücksicht auf die große Ausdehnung erfolgt die Zusammensetzung der Lampe aus einzelnen Glasröhren, sowie auch das Auspumpen und Füllen mit Gas erst an Ort und Stelle. Der hochgespannte Strom, mit dem die Lampen gespeist werden müssen, wird in einem besonderen Transformator von der vorhandenen Betriebsspannung aus umgeformt. Um Hochspannung führende Leitungen zu vermeiden, wird der Transformator an einer Stelle untergebracht, an der sich auch Anfang und Ende der Leuchtröhre

sowie das automatische Ventil befinden können. Steht nur Gleichstrom zur Verfügung, so muß er zunächst in Wechselstrom umgeformt werden. Für Drehstrom (Dreiphasenwechselstrom) sind besondere Röhrenanordnungen ausgebildet worden, deren drei Zweige auf die drei Phasen gleichmäßig verteilt sind; hier kann die Gesamtlänge des Rohrsystems einer Lampe bis zu 110 m betragen. Die Höhe der Spannung für den Betrieb der Röhren richtet sich nach deren Länge; die Stromstärke im Hochspannungskreis beträgt etwa 0,3 Ampère.

Bei der großen Ausdehnung der Röhren kann hier von einer eigentlichen Lichtstärke nicht mehr gesprochen werden, sondern es wird die erzielte Beleuchtung für die Beurteilung der Lichtausbeute maßgebend. Messungen der entwickelten Lichtmenge können auch vorgenommen werden, indem nur ein kleiner Ausschnitt von einigen Zentimetern der Röhre freigelassen und der übrige Teil verdeckt wird. Vergleiche mit anderen Beleuchtungsarten haben ergeben, daß das hauptsächlich benutzte MOORE-Licht mit Stickstoffüllung in



Abb. 174. MOORE-Lichtanlage in einer Farbkammer.

seinem spezifischen Effektverbrauch den Lampenarten mit etwa 1,4–1,6 Watt pro Kerze entspricht. Es steht also bezüglich seiner Lichtausbeute zwischen den Wolfram- und Tantallampen. Die Farbe des MOORE-Lichts mit Stickstoff ist rötlichgelb. Erheblich günstigere Lichtausbeute, die etwa 0,5–0,7 Watt pro Kerze entspricht, kann bei Füllung mit Neon erreicht werden. Allerdings wird dann die Lichtfarbe ausgesprochen orangefarben, so daß dieses Neon-Licht bisher nur für Reklamezwecke verwendbar ist.

Werden die MOORE-Lichtröhren mit Kohlensäure gefüllt, so erhält man ein weißes, mit dem Tageslicht fast vollkommen übereinstimmendes Licht, dessen spezifischer Effektverbrauch etwa 4 Watt pro Kerze entspricht. Da bei diesem Licht die Farben ganz ebenso wie bei Tageslicht aussehen, wird es vielfach in den Farbkammern von Färbereien benutzt, um hier bei künstlichem Licht ebenso wie bei Tag arbeiten zu können.

Die Lebensdauer der MOORE-Lichtröhren beträgt etwa 1000–2000 Stunden. Nach dieser Zeit muß wegen der bis dahin eingetretenen Abnahme der Lichtstärke die Gasfüllung durch eine neue ersetzt werden.

B. Glühlampen.

I. Kohlefadenlampen.

Die Kohlefadenlampen werden für Lichtstärken von 1–100 Kerzen und alle Gebrauchsspannungen bis zu 250 Volt hergestellt (Fabrikationsverfahren s. Glühlampen). Die äußeren Formen der Lampen sind sehr verschieden; am meisten gebräuchlich sind die Lampen in Birnenform (Abb. 175), daneben werden auch Kugel-, Kerzen-, Röhren-, Pilzlampen u. a. ausgeführt. Zur Vermeidung einer

Blendung werden die Lampen oft außen mattiert. Hierdurch wird das Licht besser zerstreut, doch nehmen mattierte Lampen in ihrer Lichtstärke rascher ab als solche mit klarer Glasglocke.

Als Lichtstärke der Kohlefadenlampen und der anderen niedrigkerzigen Glühlampenarten wird nach den Normalien des Verbands Deutscher Elektrotechniker bisher die mittlere horizontale, d. h. die mittlere Lichtstärke senkrecht zur Lampenachse, angegeben. Die mittlere hemisphärische Lichtstärke, wie sie für Bogenlampen angegeben wird, ist bei den Kohlefadenlampen um etwa 15–20 % niedriger als die horizontale, wenn es sich um nackte Lampen handelt. Jedoch kann dieser Unterschied durch einen Reflektor oder eine Überglocke ausgeglichen werden, so daß für überschlägliche Vergleiche die Verschiedenheit in den Lichtstärkeangaben unberücksichtigt bleiben kann.

Der spezifische Effektverbrauch der Kohlefadenlampen beläuft sich zwischen 2,7 und 4,0 Watt pro Kerze, meist liegt er zwischen 3,0 und 3,5 Watt pro Kerze (Betriebskostenberechnung s. Tabelle S. 297). Je niedriger der spezifische Effektverbrauch ist, desto rascher nehmen die Lampen in ihrer Lichtstärke ab. Die Lebensdauer der Kohlefadenlampen wird im allgemeinen durch die Lichtabnahme begrenzt. Man bezeichnet als Nutzbrenndauer die Zeit, nach welcher eine Lichtabnahme von 20 % eingetreten ist. Nach dieser Brennzeit sollte man die Lampen auswechseln, weil sie im Verhältnis zu ihrem ungeändert gebliebenen Stromverbrauch zu wenig Licht geben. Die Nutzbrenndauer der Kohlefadenlampen erreicht je nach der Höhe des spezifischen Effektverbrauchs etwa 400–800 Brennstunden.

Gegenüber Spannungsschwankungen sind die Kohlefadenlampen verhältnismäßig empfindlich. Bei 1 % Änderung der Betriebsspannung ändert sich die Lichtstärke um 6 %. Dauernd zu hohe Spannung führt zu rascher Abnahme der Lichtstärke.

Infolge ihres hohen Stromverbrauchs haben die Kohlefadenlampen sehr an Verbreitung verloren und sind durch die neueren stromsparenden Lampenarten ersetzt worden. Voraussichtlich werden sie in wenigen Jahren durch die Metalldrahtlampen fast vollständig verdrängt sein.

II. Metallisierte Kohlefadenlampen.

Glühlampen mit metallisierten Kohlefäden, sog. MK-Lampen (Abb. 176) werden nach einem Verfahren von HOWELL und WHITNEY von verschiedenen Firmen hergestellt. Bei diesen Lampen sind die Kohlefäden durch einen Glühprozeß, der sich im elektrischen Ofen bei sehr hohen Temperaturen vollzieht, in Graphit umgewandelt. Sie unterscheiden sich dann von den gewöhnlichen Kohlefadenlampen hauptsächlich dadurch, daß ihr elektrischer Widerstand bei Belastung mit zunehmender Stromstärke ebenso wie bei den Metallen wächst, während er bei den gewöhnlichen Kohlefäden in diesem Falle abnimmt. Die MK-Lampen erzielen bei einem Verbrauch von nur 2,0–2,5 Watt pro Kerze ungefähr dieselbe Lebensdauer wie die gewöhnlichen Kohlefadenlampen. Für 110 Volt werden sie mit 10–100 Kerzen, für 220 Volt mit 25 und 50 Kerzen hergestellt.



Abb. 175.
Kohlefaden-
lampe.

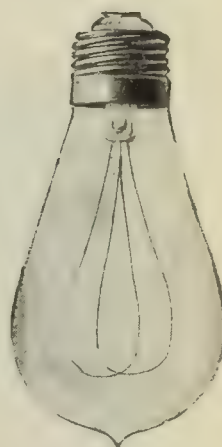


Abb. 176.
Metallisierte
Kohlefaden-
lampe.

III. NERNST-Lampen.

Diese Lampe wurde nach der Erfindung von NERNST mit Leuchtkörpern aus einem Gemisch verschiedener Oxyde der Erdmetalle von der AEG seit 1899 hergestellt (*El. Ztschr.* 19, 272 [1898]; 22, 400, 620 [1901]; 24, 281, 442 [1903]; 25, 610, 751 [1904]) (Abb. 177 und 178). Da der Leuchtkörper im kalten Zustande nicht leitet, ist für die Lampe eine Heizvorrichtung erforderlich. Diese besteht aus einem spiralförmigen Widerstandsdraht, der in nächster Nachbarschaft des Glühkörpers angebracht ist und nach dem Einschalten der Lampe erst allein vom Strom durchflossen wird. Sobald der Strom auch den genügend vorgewärmten Leuchtkörper zu durchfließen beginnt, wird die Heizspirale durch einen kleinen, in der Lampe untergebrachten Elektromagneten selbsttätig ausgeschaltet. Zur Begrenzung des Stromes im Leuchtkörper ist diesem ein Widerstand aus Eisendraht vorgeschaltet, der gleichfalls im Innern der Lampe untergebracht ist. Der Widerstand ist in einer mit Wasserstoff gefüllten Glasröhre

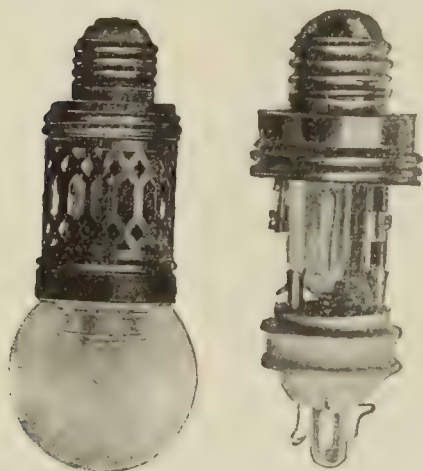


Abb. 177 und 178
NERNST-Lampe mit Glocke und ohne
Glocke.

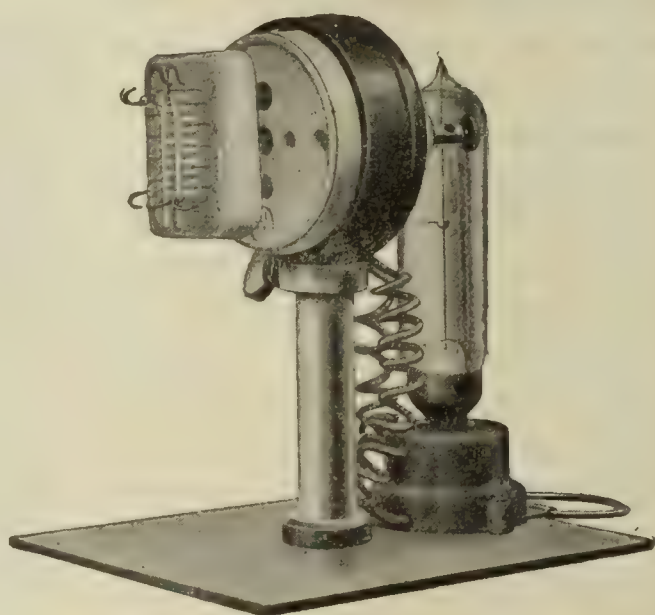


Abb. 179. NERNST-Projektions-Lampe.

angeordnet und läßt den Strom nicht über eine bestimmte Höhe ansteigen. Auf diese Weise wird die Lampe auch vor dem störenden Einfluß von Spannungsschwankungen geschützt. Sowohl der Leuchtkörper mit der Heizspirale wie auch der Eisendrahtwiderstand können einzeln ausgewechselt werden.

Die NERNST-Lampe war vor der Einführung der Wolfram-Lampe sehr verbreitet und wurde für Lichtstärken von 25–800 Kerzen und für Spannungen bis zu 300 Volt hergestellt. Ihr Verbrauch beträgt 1,5–1,7 Watt pro Kerze, ist also ungefähr halb so groß wie bei der Kohlefadenlampe. Dabei wird eine Lebensdauer von 400–500 Stunden erreicht. Durch die Einführung der Wolfram-Lampen ist die Nernst-Lampe sowohl an Stromverbrauch wie auch an Lebensdauer überholt worden und wird deshalb für Beleuchtungsanlagen nur noch wenig verwendet. Dagegen wird sie als Projektionslampe für photographische Zwecke und Projektionsapparate noch benutzt, wozu sie sich durch ihr weißes Licht und die konzentrierte Anordnung ihres Leuchtkörpers besonders eignet (Abb. 179).

IV. Osmium-Lampen.

Die Osmium-Lampe (*El. Ztschr.* 22, 161 [1901] 26, 197 [1905]) war die erste praktisch eingeführte Metallfadenlampe und wurde nach einem von AUER

v. WELSBACH erfundenen Verfahren von der DEUTSCHEN GASGLÜHLICHT-AKTIEN-GESELLSCHAFT (AUERGESELLSCHAFT) bis zum Auftreten der Wolfram-Lampe hergestellt. Der Glühfaden aus Osmium hat einen bedeutend geringeren Widerstand als der Kohlefaden, und deshalb konnte die Lampe nur für niedrige Spannungen bis zu höchstens 75 Volt und für Lichtstärken von 16–32 Kerzen hergestellt werden. Für die üblichen Gebrauchsspannungen mußten jeweils 2–3 Lampen hintereinander geschaltet werden und gleichzeitig brennen. Die Lampe verbrauchte 1,5 Watt pro Kerze und erreichte ohne erhebliche Lichtabnahme eine Lebensdauer von etwa 1000 Stunden.

V. Tantal-Lampen.

Die Tantal-Lampen (*El. Ztschr.* 26, 105, 943 [1905]) waren die ersten Metalldrahtlampen mit gezogenem Leuchtdraht; sie werden von der Firma SIEMENS & HALSKE A.-G. hergestellt (Abb. 180). Der Tantaldraht ist auf einem Traggestell in der Lampe zickzackförmig aufgewickelt. Da nur ein zusammenhängender Draht benutzt



Abb. 180.
Tantal-Lampe.

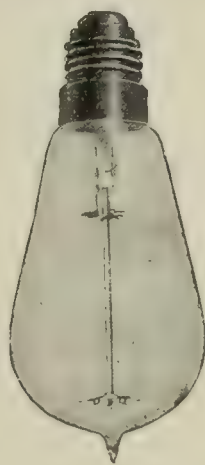


Abb. 181.
Metallfadenlampe.



Abb. 182.
Metalldrahtlampe.

wird und dieser auch für sehr geringe Durchmesser gezogen werden kann, können die Lampen für alle Spannungen bis zu 240 Volt und für Lichtstärken von 10–50 Kerzen hergestellt werden. Sie verbrauchen ca. 1,5–1,7 Watt pro Kerze und erreichen eine Nutzbrenndauer von etwa 600–800 Stunden. Bei Gleichstrom und bei niedriger Spannung ist die Lebensdauer höher als bei Wechselstrom und bei hoher Spannung. Die Tantal-Lampen haben auch nach Einführung der Wolfram-Lampen noch vielfach Anwendung gefunden, weil sie gegenüber Erschütterungen fast ebenso unempfindlich wie Kohlefadenlampen sind. Seit durch Einführung der Wolfram-Drahtlampe die Widerstandsfähigkeit dieser Lampenart bedeutend erhöht wurde, werden auch die Tantal-Lampen mehr und mehr durch sie ersetzt.

VI. Wolfram-Lampen.

1. Lampen für 1 Watt pro Kerze. Metallfaden- oder Metalldrahtlampen werden jetzt fast nur noch mit Glühkörpern aus Wolfram hergestellt. Während der ersten Jahre der Fabrikation dieser Lampen wurden die Fäden nach verschiedenen Preß- oder Spritzverfahren ausgeführt (s. Glühlampen) und je nach Spannung und Lichtstärke eine größere oder geringere Zahl dieser Fäden in der Lampe hintereinander geschaltet (Abb. 181). Derartige Lampen wurden von einer großen Zahl von Firmen hergestellt und vertrieben (u. a. Osram-Lampen der AUERGESELLSCHAFT, Sirius-Lampen von JULIUS PINTSCH A.-G., Just-Wolfram-Lampen der WOLFRAM-LAMPEN A.-G.) (*El. Ztschr.* 27, 367, 749 [1906]; 29, 570, 729, 804, 853

[1908]; 30, 771, 801, [1909]). Nachdem es gelungen ist, das Wolframmetall zu Drähten von beliebiger Stärke zu ziehen, sind die größten Fabriken zur Herstellung der Wolfram-Drahtlampen (Abb. 182) übergegangen (u. a. AEG-Metalldrahtlampe der AEG, Osram-Drahtlampe der AUERGESELLSCHAFT, Wotan-Lampe der SIEMENS & HALSKE A.-G.) (*El. Ztschr.* 32, 17, 305 [1911]). Da hierbei nur ein Draht allein, ebenso wie bei der Tantal-Lampe, auf einem Traggestell aufgewickelt wird, hat die Fabrikation eine bedeutende Vereinfachung erfahren. Außerdem sind die Lampen dieser Art sehr viel widerstandsfähiger gegenüber Erschütterungen als die nach den früheren Verfahren hergestellten Fadenlampen.

Die Wolfram-Lampen werden für Lichtstärken von 5–1000 Kerzen für alle Gebrauchsspannungen bis zu 260 Volt hergestellt. Für ganz niedrige Gebrauchsspannungen von 2–20 Volt, wie sie für Akkumulatorbetrieb in Betracht kommen, können die Lampen bis zu den kleinsten Lichtstärken herab ausgeführt werden. In ihrer äußeren Form sind die Wolfram-Drahtlampen auch sehr mannigfaltig und sowohl als Birnen- oder Kugellampen, wie auch als Kerzen- oder Röhrenlampen u. a. zu erhalten. Der spezifische Effektverbrauch der Lampen bis zu 100 Kerzen beträgt 1,0–1,1 Watt pro Kerze für Spannungen bis zu 140 Volt und 1,0–1,25 Watt pro Kerze für Spannungen über 140 Volt. Je höher die Lichtstärke ist, desto niedriger wird der spezifische Verbrauch im allgemeinen bemessen. Die Lebensdauer der Lampen beträgt durchschnittlich mindestens 1000 Stunden und erreicht meist erheblich höhere Werte bis zu mehreren 1000 Stunden. Die Nutzbrenndauer bis zu 20% Lichtabnahme beläuft sich auf etwa 1500–2500 Stunden je nach der Höhe des Verbrauchs pro Kerze.

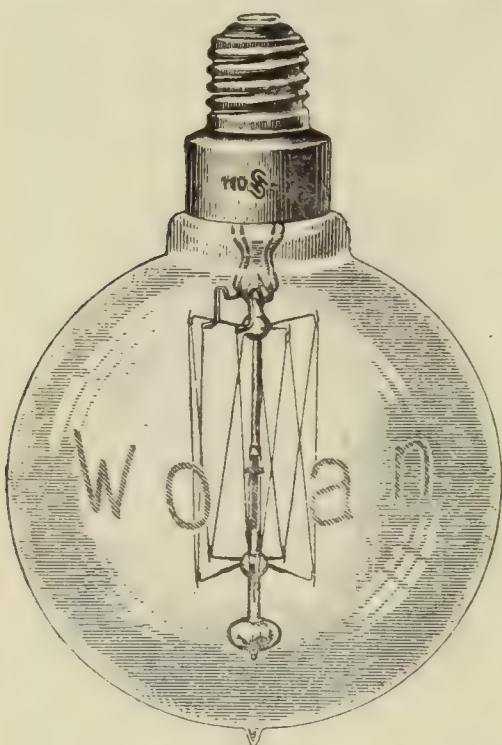


Abb. 183.

Hochkerzen-Metalldrahtlampe.

Die Lichtstärke der Wolfram-Lampen ist von Spannungsschwankungen in erheblich geringerem Maße abhängig als bei Kohlefadenlampen; bei 1% Änderung der Spannung ändert sich die Lichtstärke um 3,6%, gegenüber 6% bei den Kohlefadenlampen. Zum Teil kommt dies daher, daß bei den Wolfram- und allen anderen Metalldrahtlampen die Stromstärke nicht ebenso rasch zunimmt wie die Spannung, wenn diese erhöht wird. Der elektrische Widerstand der Lampe wird bei zunehmender Spannung bzw. Stromstärke infolge der Erwärmung des Drahtes immer höher und ist bei normal brennender Lampe etwa 12mal so hoch wie im kalten Zustande, während er bei Kohlefadenlampen mit zunehmender Erwärmung abnimmt.

Infolge der bedeutend erhöhten Unempfindlichkeit und Widerstandsfähigkeit der Wolfram-Drahtlampen gegenüber Erschütterungen können diese Lampen jetzt für fast alle Gebrauchszwecke benutzt werden und überall an die Stelle der Kohlefadenlampen treten. Nur wo ganz rohe Behandlung unvermeidlich ist, wie z. B. in Handlampen, die ständig transportiert und oft angestoßen werden, werden die älteren Glühlampenarten noch weiterhin beibehalten.

2. Wolfram-Lampen für 0,8 Watt pro Kerze. Während die Wolfram-Lampen bis zu 100 Kerzen zu rasch in ihrer Lichtstärke abnehmen, wenn sie mit erheblich weniger als 1 Watt pro Kerze brennen, ist es gelungen, die Hoch-

kerzen-Metalldrahtlampen für Lichtstärken von 200–1000 Kerzen mit einem Verbrauch von ca. 0,8 Watt pro Kerze auszuführen und dabei gleichfalls eine Nutzbrenndauer und mittlere Lebensdauer von 1000–2000 Stunden zu erreichen. Der Aufbau dieser Lampen (Abb. 183) ist genau derselbe wie bei den niedrigkerzigen Typen, jedoch sind im Innern des Lampenträgers Halogenverbindungen untergebracht, welche die Schwärzung der Lampenglocke und damit die rasche Lichtabnahme verhindern. Dagegen war es nicht möglich, auf diesem Wege mit luftleeren Lampen unter 0,8 Watt pro Kerze herunterzukommen, weil bei geringerem spezifischen Verbrauch die Temperatur des glühenden Wolframdrahtes so hoch wird, daß eine schnell vor sich gehende Zerstäubung und damit verbundene große Reduktion der Lichtstärke eintritt.

3. Wolfram-Lampen für 0,5 Watt pro Kerze. Zur Erzielung weiterer Fortschritte auf dem Gebiete der Wolfram-Drahtlampe war es nötig, das Prinzip



Abb. 184. Halbwatt-Lampe.



Abb. 185. Halbwatt-Lampe (Nitra-Lampe) in Armatur.

der möglichst luftleer ausgepumpten Lampen ganz zu verlassen und zur Füllung mit neutralen Gasen überzugehen (*El. Ztsch.* 34, 1151, 1241 [1913]). In diesem Falle kann bei einem Gasdruck der Wolframdraht auf bedeutend höhere Temperaturen als in den zuvor beschriebenen Lampen gebracht werden, ohne daß er zerstäubt. Jedoch tritt als Folge der Gasfüllung eine sehr bedeutende Wärmeableitung auf, so daß bei der bisher üblichen Drahtanordnung kein geringerer, sondern ein erheblich höherer Verbrauch pro Kerze sich ergeben würde. Um diese Wärmeableitung zu vermeiden, wird der Wolframdraht zu einer Spirale mit sehr nahe benachbarten Windungen aufgewickelt und sehr eng zusammengedrängt in der Lampe angeordnet (Abb. 184 und 185). Hierdurch wird seine Abkühlungsfläche und die Wärmeabfuhr bedeutend verringert; auf diese Weise ist man zu Lampen gelangt, die bei nur ca. $\frac{1}{2}$ Watt pro Kerze eine Nutzbrenndauer von 800–1000 Stunden erreichen. Die Lampen werden für Lichtstärken von 200–3000 Kerzen und Spannungen von 6–260 Volt hergestellt, von der AEG unter dem Namen Nitra-Lampen, von der AUERGESELLSCHAFT als Osram-Halbwatt-Lampe, von der SIEMENS & HALSKE A.-G. als Wotan-Halbwatt-Lampe und von mehreren anderen Firmen. Die Lichtstärke wird bei diesen Lampen als mittlere hemisphärische Lichtstärke wie bei den Bogenlampen angegeben, weil sie in vielen Fällen als Ersatz für Bogen-

lampen dienen. Sie können dann auch ebenso wie Bogenlampen zu mehreren in einem Stromkreis hintereinander geschaltet werden. Infolge der erheblich höheren Temperatur des Leuchtdrahtes kommt die Farbe des Lichtes dieser Lampen dem Tageslicht erheblich näher als bei allen anderen Glühlampenarten. Bei Verwendung von blauen Überglocken mit richtig ausgewähltem Farbenton kann sogar vollständige Übereinstimmung mit dem Tageslicht erreicht werden.

Neben ihrer sehr ausgedehnten Anwendung für die Beleuchtung von Innenräumen und im Freien werden die Halbwatt- und Nitra-Lampen auch häufig für photographische Zwecke und für Projektions-Apparate benutzt; sie sind hierfür wegen ihrer hohen Lichtstärke, der weißen Lichtfarbe und der auf einen sehr engen Raum zusammengedrängten Anordnung des Leuchtkörpers besonders geeignet.

Vergleich der Betriebskosten der elektrischen Lampenarten.

In der nachstehenden Tabelle sind die Betriebskosten der hauptsächlich gebräuchlichen elektrischen Lampenarten vergleichsweise zusammengestellt und sowohl für je eine Brennstunde wie auch für 1000 Kerzenstunden (z. B. 40 Brennstunden einer 25kerzigen Lampe) berechnet. Hierbei sind die Stromkosten aus dem angegebenen Effektverbrauch der Lampen unter Annahme eines normalen Durchschnittsstrompreises von 40 Pf. für eine KW-Stunde berechnet. Die ferner hinzukommenden Ersatzkosten ergeben sich aus dem gleichfalls in der Tabelle angegebenen Preis nebst Leuchtmittelsteuer (in Deutschland) für die Lampen oder Bogenlichtkohlen und aus deren Brenndauer. Die Gesamtkosten sind als Summe beider Posten angegeben. Von jeder Lampenart sind die am meisten gebräuchlichen Typen in die Tabelle aufgenommen.

Die Tabelle gestattet einen überschläglichen Vergleich der verschiedenen Lampenarten; jedoch muß hierbei noch mancherlei berücksichtigt werden, was in derartigen Tabellen nicht enthalten sein kann. Beispielsweise können durch verschiedene Anordnungen der einzelnen Lampenarten in mehr oder weniger zweckmäßigen Beleuchtungskörpern, bzw. in größerer oder geringerer Höhe die Beleuchtungskosten recht erheblich beeinflußt werden, ohne daß dies in dem Vergleich der Lampenarten selbst zum Ausdruck kommt. Ferner müssen von manchen Lampenarten oft Typen für höhere Lichtstärken gewählt werden, als unbedingt nötig wäre, und deshalb entstehen gegenüber anderen Lichtquellen höhere Kosten, als sich aus dem auf gleiche Kerzenstundenzahl bezogenen Vergleiche ergeben würde. Schließlich werden für viele Zwecke, z. B. für Straßenbeleuchtung, die Gesamtkosten durch den hier nicht berücksichtigten Aufwand für Bedienung und Reinigung der Lampen sehr erheblich und bei den einzelnen Lampenarten recht verschieden beeinflußt. Aus allen diesen Gründen darf den aus Vergleichstabellen der Betriebskosten entnommenen Zahlen keine allgemein gültige Bedeutung beigemessen werden; dieselben sollen vielmehr nur zur überschläglichen Orientierung dienen.

Lichtverteilung und Anordnung der Lampen.

Für die Ausnutzung des Lichtes und die Stärke der zu erzielenden Beleuchtung ist die Art der Lichtverteilung der Lampen von erheblicher Bedeutung. Hierüber läßt die Lichtverteilungskurve für eine durch die Lampenachse gelegte Halbebene ein Urteil gewinnen. Diese Kurve enthält die Lichtstärken, welche die Lampe in allen Raumrichtungen dieser Halbebene von 0° nach unten bis zu 180° nach oben aufweist, in ein Polarkoordinatensystem eingetragen. Für die gebräuchlichsten elektrischen Lampenarten sind die Lichtverteilungskurven in den nach-

Lampenart	Normaler Verbrauch Watt	Normale Lichtstärke HK	Verbrauch für 1 Kerze Watt/HK	Mittlere Brenndauer Stunden	Für eine Lampe oder ein Kohlenpaar			Bei 40 Pf. Strompreis pro KW-Stunde					
					Preis	Steuer	Zu- sammen	Kosten für eine Brennstunde			Kosten für 1000 Kerzenstunden		
								Strom	Ersatz	Zu- sammen	Strom	Ersatz	Zu- sammen
					Pf.	Pf.	Pf.	Pf.	Pf.	Pf.	Pf.	Pf.	Pf.
Kohlefadenlampe	75	25	3,0	600	50	30	80	3,00	0,13	3,13	120,0	5,3	125,3
Metallisierte Kohlefadenlampe	55	25	2,2	500	75	20	95	2,20	0,19	2,39	88,0	7,6	95,6
Wolfram-Drahtlampe	25	25	1,0	1200	110	20	130	1,00	0,11	1,11	40,0	4,3	44,3
"	100	100	1,0	1200	250	60	310	4,00	0,26	4,26	40,0	2,6	42,6
"	320	400	0,8	1200	900	180	1080	12,8	0,9	13,7	32,0	2,2	34,2
Halbwattlampe (Nitra-Lampe)	500	1000	0,5	800	1800	260	2060	20,0	2,6	22,6	20,0	2,6	22,6
Gleichstrom-Bogenlampen:													
Reinkohlen-Bogenlampe für 10 Ampère	550	800	0,69	16	28	8	36	22,0	2,2	24,2	27,5	2,8	30,3
Sparbogenlampe für 5 Ampère	550	700	0,79	22	4,5	0,7	5,2	22,0	0,2	22,2	31,5	0,3	31,8
Intensiv-Flammenbogenlampe für 8 Ampère	440	1950	0,23	12	34	6	40	17,6	3,3	20,9	9,0	1,7	10,7
Wechselstrom-Bogenlampen:													
Reinkohlen-Bogenlampe für 15 Ampère	525	500	1,05	13	23	7	30	21,0	2,3	23,3	42,0	4,6	46,6
Intensiv-Flammenbogenlampe für 10 Ampère	490	1700	0,29	12	37	7	44	19,6	3,7	23,3	11,5	2,2	13,7
Dauerbrand-Flammenbogenlampe für 12 Ampère	490	1600	0,31	90	90	22	112	19,6	1,2	20,8	12,3	0,8	13,1
Quarz-Quecksilberlampe	550	1500	0,37	2000	3600	600	4200	22,0	2,1	24,1	14,7	1,4	16,1

folgenden Abbildungen zusammengestellt (Abb. 186—188). Wie daraus zu ersehen ist, ergeben die bisher hauptsächlich gebräuchlichen Wolfram-Drahtlampen unter einem Winkel von 90° zur Lampenachse die größte und in der Lampenachse eine geringere Lichtstärke. Jedoch kann diese Art der Lichtverteilung durch einen geeignet ausgewählten, über der Lampe angebrachten Schirm oder Reflektor ganz nach Belieben verändert werden. Besonders mit den sog. Holophanreflektoren kann man durch den prismatischen Schliff ihres Glases jede gewünschte Art der Lichtverteilung bei nur ganz geringem Lichtverlust erreichen und zugleich das ausgestrahlte Licht gut zerstreuen.

Bei manchen Arten von Metalldrahtlampen (AEG-Spiraldrahtlampe, Osram-Axiallampe, Wotan-Fokuslampe, Philips-Projektorlampe) ist der Aufbau des Drahtes

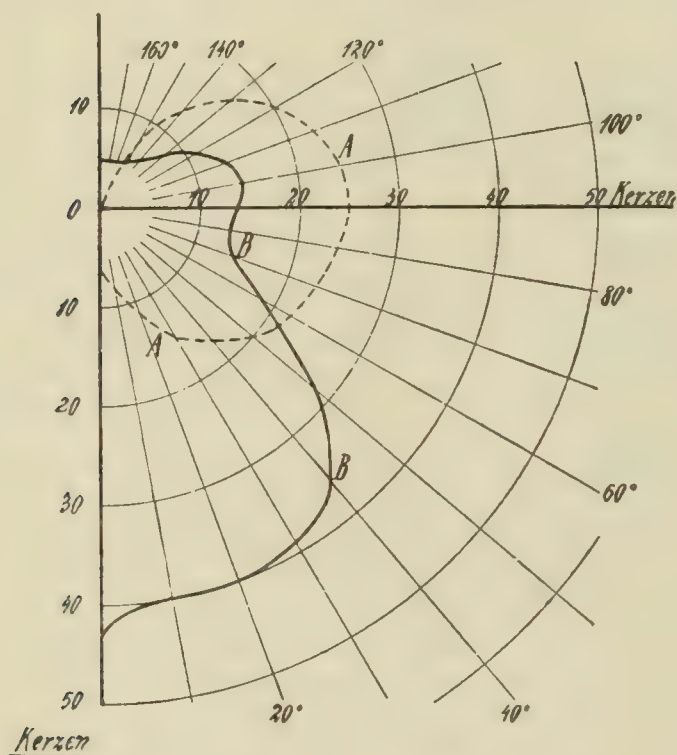


Abb. 186.
Lichtverteilungskurve einer Wolfram-Drahtlampe.
A nackt; B mit Holophanreflektor.

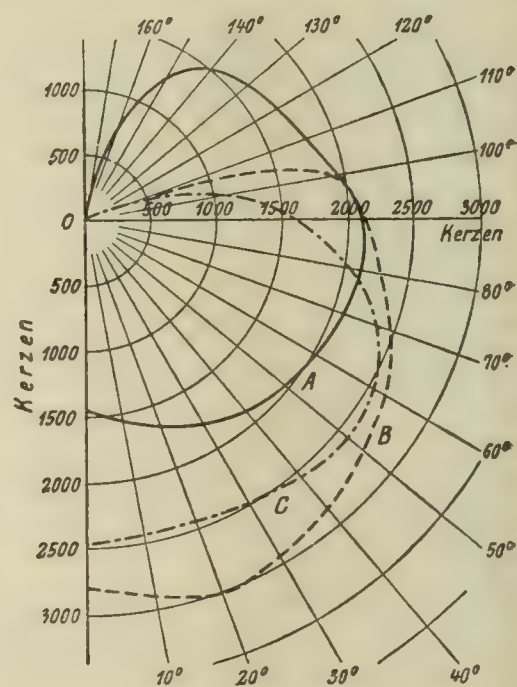


Abb. 187.
Lichtverteilung einer Nitra-Lampe.
A nackt; B in Armatur mit Reflektor
und ohne Glocke; C in Armatur mit
Opalglasglocke.

schon so vorgesehen, daß in der Lampenachse ebensoviel Licht wie senkrecht dazu ausgestrahlt wird; hierdurch soll die Verwendung eines Reflektors vermieden werden. Die Hochkerzen-Metalldrahtlampen für $\frac{1}{2}$ Watt pro Kerze lassen je nach der Anordnung ihres Leuchtdrahtes sehr verschiedene Arten der Lichtverteilung zu. Die Lichtverteilung einer normalen Nitra-Lampe zeigt Abb. 187 A, bei Benutzung der Lampe in einer Armatur mit Reflektor und Opalglasglocke wird die Lichtverteilung C in Abb. 187 erhalten.

Die Art der Lichtverteilung der Bogenlampen ist hauptsächlich von der Kohlenanordnung abhängig. Die Bogenlampen mit übereinander stehenden Kohlen ergeben die in Abb. 188 A und C angegebenen Kurven. Die ziemlich ungleichmäßig verteilte Lichtstärke des nackten Lichtbogens, die in schräg seitlicher Richtung am stärksten ist, wird durch die Opalglasglocke gleichmäßiger gestaltet. Die Bogenlampen mit nebeneinander stehenden Kohlen strahlen ihre Hauptlichtmenge direkt in der Lampenachse nach unten aus (Abb. 188 B). Während dies für Beleuchtung von Schaufenstern und Innenräumen von Vorteil ist, fällt die Straßenbeleuchtung hierbei etwas ungleichmäßig aus, wenn man die Lampen nicht in großer Höhe aufhängt. Durch Anwendung von sog. dioptrischen Innengläsern (Abb. 189) kann jedoch

die Lichtausstrahlung dieser Lampenart bis zu beliebiger Stärke nach der Seite abgelenkt werden, ohne nennenswert an Licht zu verlieren (Abb. 190).

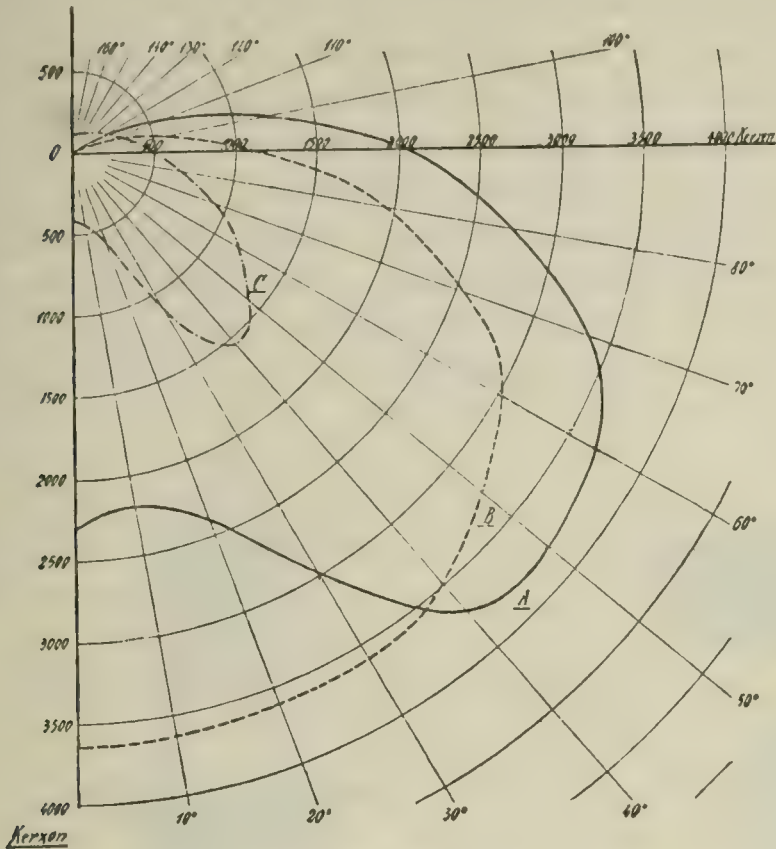


Abb. 188.

Lichtverteilung von Gleichstrombogenlampen für 15 Ampère, 825 Watt. *A* Flammenbogenlampe mit übereinanderstehenden Effektkohlen; *B* Flammenbogenlampe mit nebeneinanderstehenden Effektkohlen; *C* Reinkohlenbogenlampe.



Abb. 189

Flammenbogenlampe mit dioptrischem Innenglas.

Bezüglich der Lampenanordnung besteht bei den elektrischen Glühlampen die weitestgehende Freiheit. In Innenräumen kann man die Lampen in einzelnen Beleuchtungskörpern konzentrieren oder sie auch über den ganzen Raum an der Decke oder in Pendeln verteilen. Im allgemeinen wird man das Licht der Glühlampen am besten möglichst direkt nach unten ausstrahlen lassen und hierzu auch noch geeignete Reflektoren oder Schirme zu Hilfe nehmen, um zugleich das Auge vor Blendung zu schützen. Dem letzteren Zwecke dient auch die Mattierung der Glühlampen.

Die Hochkerzen-Metalldrahtlampen für $\frac{1}{2}$ Watt pro Kerze wird man wegen ihres größeren Glanzes vorzugsweise mit lichtzerstreuenden Opalglasglocken benutzen. Für größere Innenräume kommt öfters auch die halbindirekte Anordnung dieser Lampen in Betracht; hierbei wird das nach unten ausgestrahlte Licht durch eine stark opalisierte oder Milchglasglocke erheblich abgedämpft und zum Teil nach oben reflektiert, um dann zugleich mit dem direkt nach oben ausgestrahlten

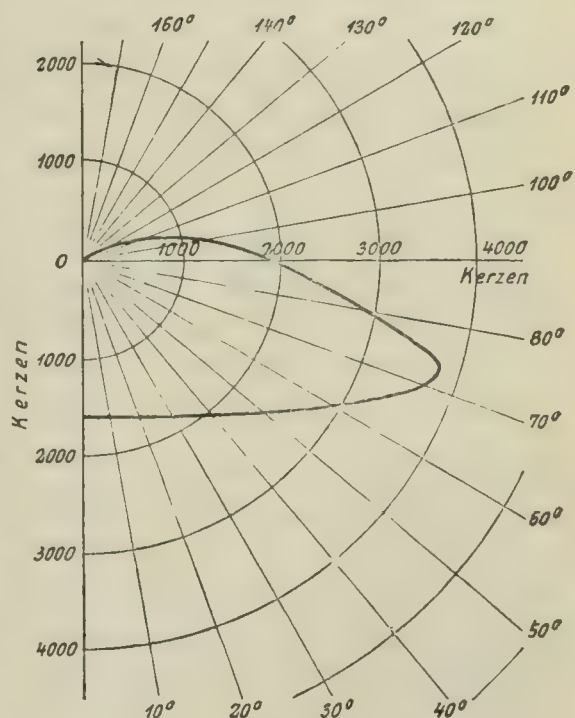


Abb. 190.

Lichtverteilung einer Flammenbogenlampe mit dioptrischem Innenglas.

Licht von der weißen Decke des Raumes wieder nach unten reflektiert zu werden. Armaturen für diese Lampenanordnung (Abb. 191) werden am besten nach oben durch eine Klarglasglocke abgedeckt und so vor Verstaubung geschützt. Während bei halbindirekter Beleuchtung das Licht nahezu ebenso gut ausgenutzt wird wie bei direkter, ist die ganz indirekte Beleuchtung, bei der überhaupt kein Licht direkt nach unten gelangt, weniger ökonomisch; auch hat sich hierbei der vollständige Wegfall der Schattenwirkung als nicht wünschenswert erwiesen.

Auch die Bogenlampen verwendete man für Innenräume häufig in halb oder ganz indirekter Anordnung; bei letzterer können die Kohlen auch umgekehrt angeordnet sein, so daß die starke positive Kohle unterhalb der negativen steht und die Hauptmenge des Lichtes direkt nach der Decke ausgestrahlt wird (Abb. 192). Durch die



Abb. 191.
Armatur für halbindirekte Beleuchtung
mit Metalldrahtlampen

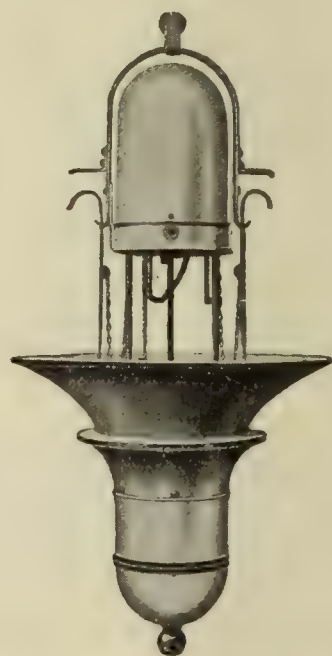


Abb. 192.
Reinkohlenbogenlampe für
ganz indirekte Beleuchtung.

Einführung der Hochkerzen-Metalldrahtlampen hat die Bogenlampe für Innenräume an Bedeutung verloren, weil in diesen meist nur Reinkohlenbogenlampen benutzt werden können. Die Anwendung der Bogenlampen konzentriert sich jetzt mehr auf die Beleuchtung im Freien und in großen, gut ventilierten Innenräumen, in denen Lampen mit Effektkohlen zu gebrauchen sind.

Literatur: J. HERZOG und C. FELDMANN, Handbuch der elektrischen Beleuchtung, 3. Auflage, Springer, Berlin, 1907. — B. MONASCH, Elektrische Beleuchtung, 2. Auflage, Jänecke, Hannover, 1910. — L. BLOCH und R. ZAUDY, Elektrotechnische Winke für Architekten und Hausbesitzer, Springer, Berlin, 1911. — K. STRECKER, Hilfsbuch für die Elektrotechnik, 8. Auflage, Springer, Berlin, 1912. — F. UPPENBORN, Deutscher Kalender für Elektrotechniker, herausgegeben von G. DETTMAR, 31. Jahrgang, Oldenbourg, München und Berlin, 1914. — K. ZEIDLER, Die elektrischen Bogenlampen, deren Prinzip, Konstruktion und Anwendung, Vieweg, Braunschweig, 1905. — W. B. v. CZUDNOCHOWSKI, Das elektrische Bogenlicht, Hirzel, Leipzig, 1906. — E. RASCH, Das elektrische Bogenlicht, Vieweg, Braunschweig, 1910. — B. MONASCH, Der elektrische Lichtbogen bei Gleichstrom und Wechselstrom, Springer, Berlin, 1904.

L. Bloch.

Belloform (TEERPRODUKTENFABRIK, Biebrich), 1906 als Desinfektionsmittel eingeführt, wurde deklariert als „Kondensationsprodukt hochsiedender, kresolarmer Kohlenwasserstoffe mit Formaldehyd in Oleatsolution“. Unverdünnt kirschrot, verdünnt gelb opalisierend. Blieb ohne Bedeutung.

Zernik.

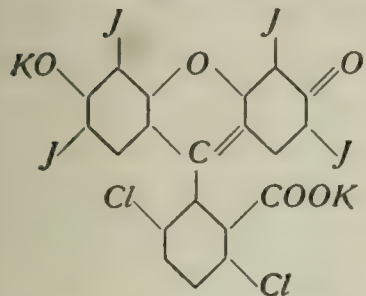
Benedict-Nickel, Blankoblech, s. Nickelbronze (Kupfernickellegierungen).

Oberhoffer.

Bengalin (*Kalle*), auch unter dem Namen Bengalinblau, ist Diazinblau derselben Firma, gemischt mit Methylenblau. *Ristenpart.*

Bengalisches Feuer s. Feuerwerkerei.

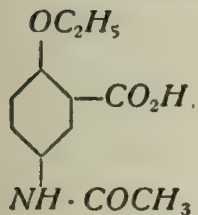
Bengalrosa (*Durand*), B (*Jäger*), 1875 von NÖLTING hergestellter saurer Pyroninfarbstoff, Tetrajoddichlorfluorescein, erhalten durch Kondensation von Dichlorphthalsäureanhydrid mit Resorcin und darauffolgende Jodierung in Gegenwart von chlorsaurem Kalium und Kupferchlorid. Braunrotes Pulver, in Wasser ohne Fluorescenz löslich. Leuchtendes, blaustichiges Rot, hauptsächlich für Lack- und Papierfärberei verwendet. Wegen seiner geringen Echtheit, besonders gegen Licht, nur wenig auf Wolle, noch seltener auf Baumwolle (im Salzbad) gefärbt. Die Färbung auf Seide zeigt keine Fluorescenz.



Bengalrosa 2 B (*Jäger*), 1882 von GNEHM entdeckt, ist das Kaliumsalz des Tetrajodtetraclorfluoresceins und wird entsprechend der vorigen Marke aus Tetraclorfluorescein hergestellt. Verwendung und Eigenschaften sind ganz ähnlich.

Ristenpart.

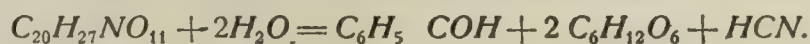
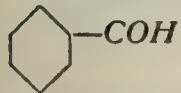
Benzacetin, Acetaminoäthylsalicylsäure, Phenacetincarbonsäure, durch Acetylieren der Aminoäthylsalicylsäure gewonnen; *D. R. P.* 71258. In Gaben von 0,5–1 g s. Z. als Antineuralgicum empfohlen; veraltet.



Zernik.

Benzalchlorid s. Toluol.

Benzaldehyd (Benzoylwasserstoff), Bittermandelöl, ist der einfachste aromatische Aldehyd und wurde bei der Untersuchung des aus den bitteren Mandeln durch Destillation mit Wasser erhaltenen flüchtigen Öls, des Bittermandelöls, zuerst von MORTRÈS (1803), VOGEL und SCHRADER erhalten. LIEBIG und WÖHLER (*A.* 22, 1 [1837]) zeigten seine Herstellung, lehrten seine Zusammensetzung kennen und erkannten den Zusammenhang zwischen Bittermandelöl und Benzaldehyd. In den bitteren Mandeln sowie in den Pfirsichkernen, Kirschlorbeerblättern findet sich das Amygdalin (s. d. Bd. I, 421) vor; dieses zerfällt bei der Gärung oder durch Emulsin in Benzaldehyd, Blausäure und Glykose:



Für die künstliche Herstellung von Benzaldehyd dient ausschließlich Toluol resp. Benzyl- oder Benzalchlorid. Das erste künstliche Bittermandelöl dürfte im Jahre 1868 durch DALSACE (*W. J.* 1868) in St. Denis bei Paris in den Handel gebracht worden sein, u. zw. diente Benzylchlorid als Ausgangsmaterial, das zuerst in Benzylacetat umgewandelt wurde, woraus durch Verseifung erst der Benzylalkohol und dann nach den Angaben von CANIZZARO (*A.* 88, 129 [1853]) durch Oxydation Benzaldehyd gewonnen wurde. Ebenfalls vom Benzylchlorid gingen später LAUTH und GRIMAUZ (*Bl.* 7, 106 [1867]) aus, die durch Kochen mit stark verdünnter Salpetersäure oder einer wässrigen Bleinitratlösung gleichfalls Benzaldehyd erhielten. Hierbei entsteht als Zwischenprodukt ebenfalls Benzylalkohol, der durch die Salpetersäure zum Benzaldehyd oxydiert wird. Aus 10 g Benzylchlorid, 14 g Bleinitrat und 100 ccm Wasser wurden 6,15 g Benzaldehyd gewonnen, der über die Bisulfitverbindung gereinigt war, d. s. 73 % d. Th.

Der erste, der Benzaldehyd synthetisch und fabrikmäßig im großen dargestellt hat, war F. WILHELMI in Leipzig. Nach einer Privatmitteilung des Herrn Dr. F. WILHELMI begann die technische Herstellung im Jahre 1870, u. zw. wurde die Umsetzung des chlorierten Toluols mit schwefligsaurem Natrium ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial dient heute nicht mehr Benzylchlorid, sondern Benzalchlorid resp. das durch fortgesetzte Chlorierung des Toluols entstehende Gemisch von Benzalchlorid und Benzotrichlorid. Über die Herstellung dieser Produkte s. Toluol. Für die Umwandlung in Benzaldehyd benutzt man die von A. CAHOURS (*A. Suppl.* 2, 257, 306 [1863]) resp. von H. LIMPRICHT (*A.* 139, 319 [1866]) angegebene Reaktion, wonach Benzalchlorid durch Erhitzen mit alkoholischem Kali oder Wasser auf höhere Temperatur in Benzaldehyd umgewandelt wird. Das Verfahren wurde technisch derart ausgeführt, daß man rohes Benzalchlorid mit verdünnter Natronlauge, oder noch besser Kalkmilch, in Autoklaven unter Druck erhitzte. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf mit Wasserdampf behandelt, wobei der Benzaldehyd übergeht, während die Benzoesäure als Salz zurückbleibt.

Eine wesentliche Verbesserung dieses Verfahrens fand P. SCHULZE, Berlin, indem er die Umsetzungstemperatur zwischen dem rohen Benzalchlorid und Wasser durch Zugabe von Katalysatoren erniedrigte. Hierbei gelingt es nicht nur, die Umsetzung in offenen Gefäßen vorzunehmen, sondern man gewinnt auch chemisch reine Salzsäure als Nebenprodukt, wodurch das Verfahren bedeutend rationeller wurde. Nach den Angaben seiner *D. R. P.* 82927 und 85493 verfährt man derart, daß man 60 kg technisches Benzotrichlorid (*D* 1,35–1,38) auf 25–30° erwärmt und dann 0,16 kg getrocknetes Ferribenzoat oder noch zweckmäßiger 20 g fein verteiltes Eisen hinzufügt. Hierauf schichtet man 16 kg Wasser darüber und erwärmt auf 90–95°. Die Reaktion setzt alsbald ein, und es destilliert die entstehende Salzsäure über, die kondensiert resp. vom Wasser aufgefangen wird. Der hinterbleibende Rückstand wird mit Kalkmilch versetzt (aus 8,5–9 kg gebranntem Kalk) und hierauf der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei der Benzaldehyd übergeht und der Rückstand nach dem Filtrieren und Zersetzen des Filtrates mit Salzsäure Benzoesäure liefert. Dieses Verfahren wird heute mit geringen Modifikationen in zahlreichen Fabriken ausgeführt.

Die verschiedenen anderen im *D. R. P.* 20909 vorgeschlagenen Verfahren, sowie die von A. OPPENHEIM (*B.* 2, 213 [1869]) angegebene Methode, wonach die Zersetzung des Benzalchlorids mittels Schwefelsäure vorgenommen werden soll, haben nie technische Bedeutung erlangt.

Der nach obiger Methode aus Benzalchlorid hergestellte rohe Benzaldehyd wird mittels Bisulfitlösung gereinigt und von einigen öligen Beimengungen befreit. Er ist relativ rein, enthält aber meistens geringe Mengen von gechlorten Benzaldehyden, die dadurch entstehen, daß bei der Chlorierung des Toluols eine geringe Menge von Chlorbenzalchlorid durch Eintritt des Halogens in den Phenylkern entsteht, das dann Chlorbenzaldehyd liefert. Daher ist der so hergestellte Benzaldehyd für gewisse Verwendungsarten in der Parfümerie direkt nicht gut geeignet.

Ein sehr rationelles Verfahren, nach dem auch noch heute große Mengen von Benzaldehyd und Benzoesäure gewonnen werden, wurde im Jahre 1887 von PONER in der *BASF* aufgefunden und von F. RASCHIG (*Ch. Ztg.* 24, 446 [1900]) technisch durchgearbeitet. Dieses Verfahren besteht darin, daß man Toluol resp. Toluolderivate durch Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure in Benzaldehyd resp. Benzoesäure umwandelt. Diese Methode, die als Geheimverfahren ausgeführt wurde, wurde

dann durch das *F. P.* 276258 (*Ch. Ztg.* 22, 929 [1898] sowie 23, 872 [1899]) von *Monnet* bekannt.

Nach diesem Verfahren werden z. B. 300 kg Toluol mit 700 kg Schwefelsäure von 65% gemischt und unter intensivem Rühren 90 kg fein gepulverter gefällter Braunstein eingetragen, wobei die Temperatur auf 40° gehalten werden soll. Nach beendiger Reaktion wird der gebildete Benzaldehyd mit dem unverbrauchten Toluol durch Dampf abgetrieben und der Aldehyd in bekannter Weise isoliert. Bei Verwendung von überschüssiger Schwefelsäure findet die Umsetzung sogar schon bei 20° statt (vgl. auch *D. R. P.* 101221 und 107722). Dieses Verfahren hat den großen Vorteil, ein völlig chlorfreies Produkt zu liefern, und es dürfte wohl ein großer Teil des technischen Benzaldehyds nach diesem Verfahren hergestellt werden.

Es sind dann im Laufe der Zeit noch eine Reihe anderer synthetischer Methoden bekannt geworden, mit Hilfe deren man gleichfalls Benzaldehyd herstellen kann. So beschreibt die *BASF* im *D. R. P.* 127388 die Oxydation von Toluol mit Nickel- oder Kobaltoxyden, im *D. R. P.* 158609 (*M. L. B.*) werden für den gleichen Zweck Cerverbindungen benutzt. KÜCHLER & BUFF, Crefeld, beschreiben im *D. R. P.* 126421 die Herstellung von Benzaldehyd nach der FRIEDEL-CRAFTSSchen Methode unter Verwendung von Benzol, Salzsäure und Kohlenoxyd (vgl. darüber auch L. GATTERMANN, *A.* 347, 347 [1906] und *D. R. P.* 98706, *Bayer*). Auch die in den *D. R. P.* 91503, 92084, 110173 (*M. L. B.*) beschriebenen Verfahren, nach denen Benzylanilin oder Dibenzylanilin resp. die entsprechenden Sulfosäuren durch Oxydation in Benzaldehyd umgewandelt werden, sind technisch ohne Bedeutung. Alle zuletzt erwähnten Methoden und auch einige andere hier nicht angeführte, wie z. B. die ETARDSche (Oxydation von Toluol mit Chromylchlorid), kommen aber für die technische Herstellung des Benzaldehyds nicht in Betracht.

Die Reinigung des nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Benzaldehyds erfolgt meistens über die Bisulfitverbindung. Eine Neuerung resp. Verbesserung dieses Verfahrens ist in dem *D. R. P.* 154499 (*Griesheim*) beschrieben. Das Verfahren besteht darin, daß man die rohen Aldehyde mit wässriger schwefliger Säure behandelt, wobei die Aldehyde als Aldehyd-Schwefligsäureverbindung von Wasser aufgenommen werden, während die Verunreinigungen zurückbleiben und abgetrennt werden können. Durch einfaches Erhitzen der wässrigen Lösung oder Einblasen von Luft wird die Verbindung unter Abscheidung des Aldehydes und unter Regenerierung der schwefligen Säure wieder zersetzt.

Eigenschaften: Der Benzaldehyd bildet eine aromatisch riechende Flüssigkeit, *Schmelzp.* 26°; *Kp*₇₅₁ 179,1°; *Kp*₁₀ 62°; *Kp*₁₀₀ 112,5°; *D* 1,05. Er dient hauptsächlich für die Herstellung von Bittermandelölgrün und anderen Triphenylmethanfarbstoffen und für Parfümeriezwecke. Der Benzaldehyd des Handels soll sich klar in Bisulfit auflösen. Zu seiner Prüfung dient ferner Siedepunkt und spez. Gew. Eventuell vorhandene Benzoessäure kann durch Titration mit n-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bestimmt werden. *A. Hempel u. F. Ullmann.*

Von den Derivaten des Benzaldehydes seien die folgenden erwähnt:

Chlorbenzaldehyde.

o-Chlorbenzaldehyd, *Schmelzp.* 11°; *Kp*₇₄₈ 208°; (*D. R. P.* 207157; *M. L. B.*); *D* 1,24; wird technisch meistens aus o-Chlortoluol durch darauffolgende Chlorierung und Verseifung des gebildeten o-Chlorbenzalchlorides mit Schwefelsäure hergestellt (vgl. H. ERDMANN, *A.* 272, 152 [1893]). Er kann des ferneren auch nach dem im *D. R. P.* 101221 von *Monnet* angegebenen Verfahren aus o-Chlortoluol durch

Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnen werden. Beträchtliche Mengen werden auch aus den bei der Chlorierung von o-Nitrotoluol entstehenden Nebenprodukten erhalten (vgl. darüber *Kalle*, *D. R. P.* 110010 und 115516). Bei der Einwirkung von Chlor auf o-Nitrotoluol findet nämlich eine teilweise Verdrängung der Nitrogruppe durch Chlor statt; das so entstehende Chlortoluol wird dann in der Seitenkette weiter chloriert und in o-Chlorbenzylchlorid verwandelt, das dann gemäß den *D. R. P.* 48722, 104360 weiter in o-Chlorbenzylalkohol und o-Chlorbenzaldehyd übergeführt wird. Der o-Chlorbenzaldehyd dient zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, wie z. B. von Setoglucin und Setocyanin (*Geigy*), und der unter Verwendung von Äthylbenzylanilinsulfosäure entstehenden Farbstoffe, die unter dem Namen Nachtgrün (*t. Meer*), Patentgrün AGL (*M. L. B.*) etc. in den Handel kommen, sowie hauptsächlich zur Gewinnung von Benzaldehyd-o-sulfosäure (s. S. 311).

m-Chlorbenzaldehyd, *Schmelzp.* 17° , *Kp* 213° , entsteht neben anderen Verbindungen in geringer Menge bei der direkten Chlorierung von Benzaldehyd bei Gegenwart von Jod, *D. R. P.* 30329, 33064. Er kann ferner nach dem *D. R. P.* 31842 aus m-Aminobenzaldehyd nach der SANDMEYERSchen Reaktion oder aus m-Chlorbenzalchlorid und entwässelter Oxalsäure (H. ERDMANN und R. KIRCHHOFF, *A.* **247**, 368 [1888]) hergestellt werden, findet jedoch keine technische Verwendung.

p-Chlorbenzaldehyd, *Schmelzp.* $47,5^{\circ}$, *Kp* $213-214^{\circ}$, kann aus p-Chlortoluol nach denselben Methoden hergestellt werden wie die isomere o-Verbindung. Auch der technisch leicht zugängliche p-Aminobenzaldehyd ist ein geeignetes Ausgangsmaterial. Hat man ein Gemisch von o- und p-Chlorbenzaldehyd, so kann man es nach den Angaben des *D. R. P.* 98229 (*Ciba*) mit rauchender Schwefelsäure bei ca. 85° trennen, wobei die o-Verbindung sulfiert wird, während die p-Verbindung unverändert bleibt. Auch durch Behandeln des Gemisches mit Salpeterschwefelsäure kann nach dem *D. R. P.* 102745 (*Ciba*) eine Trennung erfolgen, indem nur die o-Verbindung nitriert wird, während der p-Chlorbenzaldehyd nicht angegriffen wird und mit Wasserdampf übergetrieben werden kann. Er hat übrigens bis jetzt keine technische Verwendung gefunden.

Des ferneren sei hier noch der 2,5-Dichlorbenzaldehyd erwähnt, der bei $57-58^{\circ}$ schmilzt. Er dürfte technisch wohl durch Behandeln von Benzaldehyd mit Antimonpentachlorid bei Gegenwart von Jod (R. GNEHM, *A. P.* 315932; derselbe und E. BÄNZIGER, *B.* **29**, 875 [1896]; *A.* **296**, 62 [1897]) erhalten werden. Er dient zur Herstellung von Neusolidgrün und Firnblau; jedoch wird hierzu nicht der reine Dichlorbenzaldehyd benutzt, sondern das rohe Aldehydgemisch, das noch Chlorbenzaldehyd und geringe Mengen des isomeren 3,4-Dichlorbenzaldehydes enthält.

Nitrobenzaldehyde.

Von den drei isomeren Nitrobenzaldehyden entsteht bei der direkten Nitrierung des Benzaldehydes hauptsächlich die m-Nitroverbindung, während die Isomeren synthetisch aus den entsprechenden Nitrotoluolen oder Nitrozimtsäuren gewonnen werden.

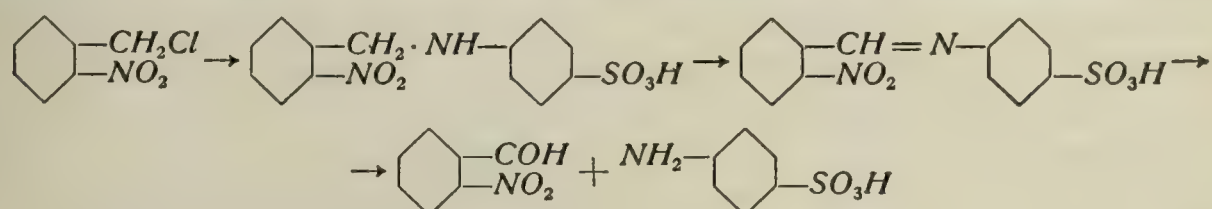
o-Nitrobenzaldehyd bildet lange hellgelbe, bei 46° schmelzende Nadeln, die leicht in Alkohol, wenig in Wasser löslich sind. Trotz intensiver Arbeit fehlt bis heute noch eine gute Darstellungsmethode dieser Verbindung, die wegen ihrer Überführbarkeit in Indigo ein gewisses Interesse hatte. Als Ausgangsmaterial für die technische Herstellung kommt nur o-Nitrotoluol in Betracht, da die von P. FRIEDLÄNDER und R. HENRIQUES (*B.* **14**, 2803 [1881]) aufgefundene und von A. EINHORN

(B. 17, 121 [1884]) verbesserte Methode, wonach o-Nitrozimtsäure mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol oxydiert wird, zu kostspielig ist.

Für die Umwandlung von o-Nitrotoluol in Nitrobenzaldehyd kann man zweierlei Wege einschlagen:

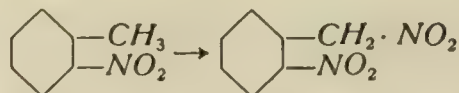
1. Man oxydiert das Nitrotoluol direkt zum Aldehyd, u. zw. geht dies am besten unter Benutzung des in den *D. R. P.* 101221, 107722 (*Monnet*) beschriebenen Verfahrens, das darin besteht, daß man das o-Nitrotoluol derart mit Braunstein und Schwefelsäure bei ca. 40° oxydiert, daß immer ein Überschuß des Nitroderivates vorhanden ist. Im *D. R. P.* 127388 verwendet die *BASF* die Oxyde von Nickel oder Kobalt als Oxydationsmittel; jedoch gibt diese Methode bedeutend schlechtere Ausbeuten als das Verfahren von *Monnet*, das während einiger Zeit technisch in etwas größerem Maßstabe ausgeführt wurde, unter Verwendung von Autoklaven, die mit Lavasteinen ausgelegt waren. Auch dieses Verfahren wurde wieder verlassen, da nur 10% des in Arbeit genommenen o-Nitrotoluols in Aldehyd verwandelt wurden; ein Teil wurde zu o-Nitrobenzoesäure weiter oxydiert, und weitaus der größte Teil blieb unverändert.

Das zweite Verfahren, um dessen Durcharbeitung sich in erster Linie *HOMOLKA* (*M. L. B.*) große Verdienste erworben hat, benutzt die Chlorierungsprodukte des o-Nitrotoluols als Ausgangsmaterial. Bekanntlich verläuft die Chlorierung des o-Nitrotoluols nicht glatt, indem, wie aus dem *D. R. P.* 104360 (*Kalle*) hervorgeht, neben o-Nitrobenzylchlorid o-Chlortoluol und Chlorbenzylchlorid sich bilden. Dieses rohe Produkt wird nun gemäß den *D. R. P.* 91503, 92084, 93539 (*M. L. B.*) mit Anilin oder Sulfanilsäure in o-Nitrobenzylanilin-sulfosäure verwandelt und dann durch Oxydation mittels Kaliumbichromats oder Kaliumpermanganats in wässriger Lösung zur entsprechenden Nitrobenzyliden-sulfanilsäure oxydiert. Durch darauffolgende Behandlung mit Mineralsäuren läßt sich diese Verbindung in o-Nitrobenzaldehyd und

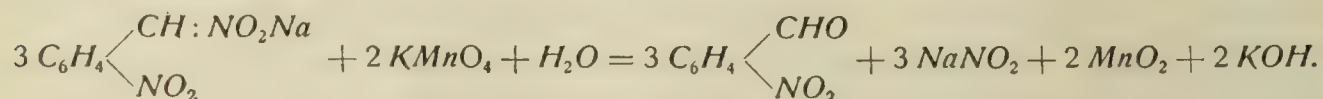


Sulfanilsäure aufspalten, wobei letztere wieder in den Kreislauf zurückgeht. Man kann aber auch derart verfahren, daß man zuerst aus dem Chlorierungsöl des o-Nitrotoluols nach den Angaben des *D. R. P.* 104360 das darin enthaltene o-Nitrobenzylchlorid durch Behandeln mit Alkohol und Natriumacetat in den o-Nitrobenzylester überführt, diesen zu o-Nitrobenzylalkohol verseift, das erhaltene Rohprodukt durch Behandeln mit Dampf von dem unveränderten o-Nitrotoluol abtrennt und schließlich den zurückbleibenden o-Nitrobenzylalkohol oxydiert. Man kann auch nach dem *D. R. P.* 128046 (*Griesheim*) das rohe, durch die Chlorierung von o-Nitrotoluol bei höherer Temperatur gewonnene Chlorierungsprodukt bei 80–90° mit wässriger Alkalicarbonatlösung verrühren und das so gewonnene Gemisch von o-Nitrobenzylalkohol und o-Chlorbenzylalkohol, das noch o-Nitro- und o-Chlortoluol enthält, gemäß den Angaben des *D. R. P.* 128989 (*Griesheim*) einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterwerfen, wobei zuerst o-Chlortoluol, dann o-Nitrotoluol, hierauf o-Chlorbenzylalkohol und schließlich der am höchsten siedende o-Nitrobenzylalkohol übergeht. Diesen kann man dann gemäß den Angaben des *D. R. P.* 48722 mit Bleisuperoxyd oder Salpetersäure (*D. R. P.* 104360 und 106712, *Kalle*) zum o-Nitrobenzaldehyd oxydieren.

Ein interessantes Verfahren zur Gewinnung von o-Nitrobenzaldehyd hat *Monnet* in den *D. R. P.* 239953, 246381, 237358, 246659 beschrieben. Danach wird o-Nitrotoluol mit mäßig starker Salpetersäure derart behandelt, daß o-Nitrophenylnitromethan entsteht:



indem z. B. durch das auf 140° erhitzte o-Nitrotoluol Salpetersäure von 100% in Dampfform durchgetrieben wird, wobei neben o-Nitrobenzoesäure und o-Nitrobenzaldehyd 70% o-Nitrophenylnitromethan (auf verbrauchtes o-Nitrotoluol berechnet) entstehen. Durch Oxydation in neutraler wässriger Lösung (*D. R. P.* 237358) ev. unter Zusatz von Magnesiumsulfat (*D. R. P.* 246659) wird dann der reine o-Nitrobenzaldehyd gewonnen



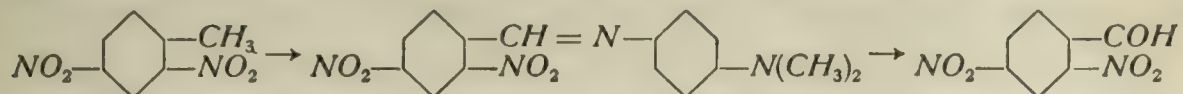
Das von J. THIELE und E. WINTER (*A.* 311, 356 [1900]) aufgefundene Verfahren des *D. R. P.* 121788 (*Bayer*), wonach o-Nitrotoluol direkt mit Chromsäure bei Gegenwart von Eisessig und Essigsäureanhydrid zu o-Nitrobenzaldehyddiacetat oxydiert und dieses zum Aldehyd verseift wird, besitzt keinerlei technisches Interesse; das gleiche gilt von der von A. REISSERT (*B.* 30, 1042 [1897]) angegebenen Methode, wonach o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Permanganatlösung oder mit Chromsäure in o-Nitrobenzaldehyd verwandelt wird. Der o-Nitrobenzaldehyd diente während kurzer Zeit für die Herstellung von Indigo und wird heute noch zur Gewinnung von Indigosalz (*Kalle*), das aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon besteht, benutzt.

m-Nitrobenzaldehyd, *Schmelzpt.* 58°, *Kp*₂₃ 164°, läßt sich sehr leicht durch Nitrieren von Benzaldehyd herstellen. Zu seiner Gewinnung werden 110 g Salpeter in konz. Schwefelsäure aufgelöst, bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur 100 g Benzaldehyd hinzugefügt und die Mischung nach beendiger Nitrierung auf Eis gegossen. Der abgeschiedene rohe m-Nitrobenzaldehyd wird durch Abpressen von öligen Beimengungen befreit und ev. aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Er dient hauptsächlich zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen und insbesondere zur Herstellung von m-Oxybenzaldehyd.

p-Nitrobenzaldehyd schmilzt bei 106° und wird am zweckmäßigsten durch Erhitzen von p-Nitrobenzylchlorid mit Bleinitrat oder Kupfernitrat hergestellt. Nach einer zurückgezogenen Patentanmeldung von A. FAUST werden 10 T. p-Nitrobenzylchlorid mit 50 T. Bleinitrat und 100 T. Wasser 20–24 Stunden zum Sieden erhitzt, der beim Erkalten ausgeschiedene p-Nitrobenzaldehyd nach dem Waschen wieder in Wasser gelöst und durch Zusatz von Soda das Blei ausgefällt. Aus der siedend heiß filtrierten Lösung scheidet sich dann der p-Nitrobenzaldehyd beim Erkalten in Blättchen ab. An Stelle des Bleinitrates können auch 100 ccm einer gesättigten wässrigen Lösung von Kupfernitrat zur Umsetzung benutzt werden. Er ist schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol löslich. Auffallend ist seine relative Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, indem z. B. konz. Salpetersäure beim Kochen kaum einwirkt. Der p-Nitrobenzaldehyd findet keine technische Verwendung. Das gleiche gilt von dem

2,4-Dinitrobenzaldehyd, der nach den Angaben von P. COHN und P. FRIEDLÄNDER (*B.* 35, 1266 [1902]) durch Oxydation von Dinitrobenzylalkohol erhalten werden kann. Recht gut verläuft auch die von F. SACHS (*B.* 35, 1228; *D. R. P.* 121745) aufgefundene Reaktion. Diese beruht darin, daß man 2,4-Dinitrotoluol mit p-Nitroso-

dimethylanilin, z. B. zu dem entsprechenden Anil kondensiert, das dann durch Be-



handeln mit Säuren unter Bildung von Dinitrobenzaldehyd aufgespalten wird.

Aminobenzaldehyde.

Von den drei Aminobenzaldehyden haben ausschließlich der p-Aminobenzaldehyd und seine Alkylderivate technisches Interesse.

Der p-Aminobenzaldehyd wird am zweckmäßigsten nach den Angaben des *erl. D. R. P. 86874 (Geigy)* aus p-Nitrotoluol, Schwefel und Natronlauge hergestellt.

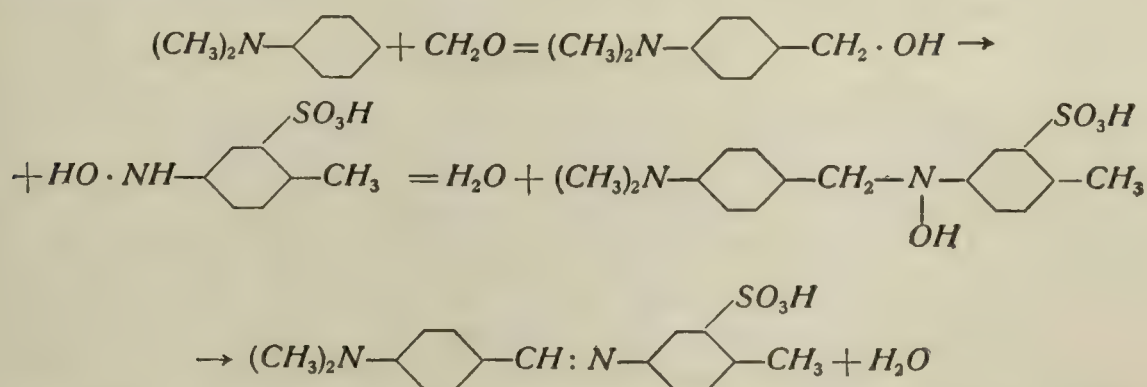
12 T. Schwefelblumen werden mit 20 T. Ätznatron in 160 T. Wasser gelöst und hierauf eine Lösung von 20 T. p-Nitrotoluol in 80 T. Alkohol hinzugefügt; man erhitzt 1½ Stunden am Rückflußkühler, wobei sich die Masse dunkelbraun färbt. Hierauf wird Alkohol und eine geringe Menge von p-Toluidin mit Dampf abgetrieben und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 11 T. polymerisierter gelber p-Aminobenzaldehyd.

Bei der technischen Herstellung des p-Aminobenzaldehydes trennt man den nach dem Abtreiben des p-Toluidins aus der Lauge beim Erkalten sich krystallinisch ausscheidenden Aldehyd durch Filtration, wäscht ihn mit Salzlösung aus und dampft Lauge und Waschwasser stark ein. Bei dem nun folgenden Ansäuern scheidet sich ein Gemisch von Schwefel und polymerisiertem Aminobenzaldehyd aus, aus dem der Schwefel durch Behandeln mit Natronlauge entfernt wird.

Der Aldehyd kann ferner nach den Angaben des *D. R. P. 106509* durch Reduktion von p-Nitrobenzylalkohol oder durch Erhitzen von Lösungen des polymeren Anhydro-p-hydroxylaminobenzylalkohols (*Kalle, D. R. P. 89601*) dargestellt werden, jedoch sind diese Methoden weniger zu empfehlen als das von SANDMEYER aufgefundene Verfahren aus p-Nitrotoluol.

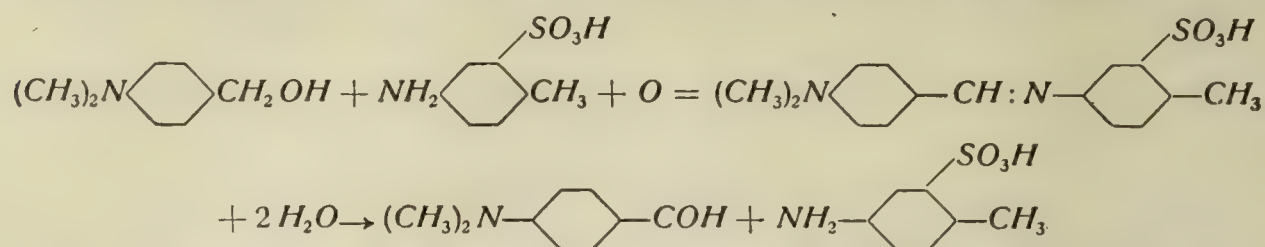
Mit dem polymeren p-Aminobenzaldehyd lassen sich die gleichen Umsetzungen vornehmen, wie mit der bei 69,5–71,5° schmelzenden monomolekularen Modifikation (R. WALTHER und O. KAUSCH, *J. pr. Ch. [2] 56*, 98, 117 [1897], *Z. Farbenind. 2*, Heft 5 [1903]).

p-Dimethylaminobenzaldehyd wird zweckmäßig aus Dimethylaminobenzylalkohol hergestellt, u. zw. ist es nicht notwendig, diesen Alkohol rein herzustellen, sondern man kann vielmehr direkt die Lösung benutzen, welche durch Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Salzsäure entsteht. Dieser Dimethylaminobenzylalkohol kann nach den Angaben des *D. R. P. 103578 (Geigy)* durch Behandeln mit aromatischen Hydroxylaminverbindungen zur Benzylidenverbindung kondensiert werden, die dann durch Säuren oder Alkalien in Dimethylaminobenzaldehyd und Amin aufgespalten wird.

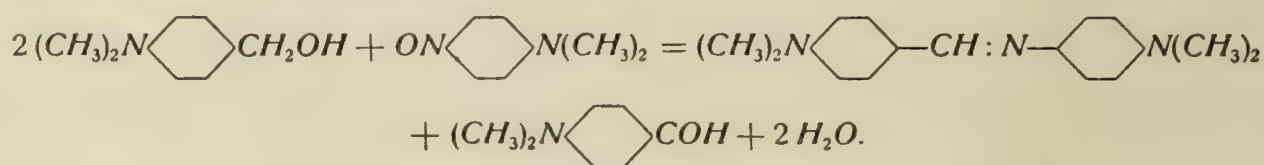


Gute Resultate liefert auch das von J. WALTER, *D. R. P. 118567*, angegebene Verfahren, wonach der in Lösung aus Formaldehyd und Dimethylanilin hergestellte Dimethylaminobenzylalkohol mit Kaliumbichromat oder Kupferchlorid bei Gegenwart von toluidin-sulfosaurem Natrium oxydiert wird. Hierbei entsteht ein Kon-

densationsprodukt von Dimethylaminobenzaldehyd mit p-Toluidin-sulfosäure, aus dem durch Kochen mit Soda der Dimethylaminobenzaldehyd abgespaltet werden kann.



Die beste Methode für die Gewinnung dieser Verbindung dürfte aber die von F. ULLMANN und B. FREY (*B.* 37, 858 [1904]) angegebene Methode sein. Hierbei wird zur Oxydation des Dimethylaminobenzylalkohols Nitrosodimethylanilin verwendet, wobei Dimethylaminobenzyliden-aminodimethylanilin entsteht, aus dem durch Behandeln mit salpetriger Säure oder mit Formaldehyd reiner Dimethylaminobenzaldehyd gewonnen werden kann.



Für die Herstellung werden 5 g Dimethylanilin in 10 ccm rauchender Salzsäure gelöst, erst 4 ccm 40% ige Formaldehydlösung und dann 5 g salzsaures Nitrosodimethylanilin hinzugefügt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade färbt sich die Masse braun, gerät in lebhaftes Sieden und scheidet nach beendiger Reaktion das salzsaure Salz der Benzylidenverbindung in roten Nadeln ab, die filtriert werden. Zur Gewinnung des freien Aldehydes werden 5 g dieser Verbindung in 20 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, durch Zusatz von Eis auf 0° abgekühlt und mit einer Lösung von 1,3 g Natriumnitrit diazotiert. Sobald freie salpetrige Säure nachweisbar ist, wird der gebildete Dimethylaminobenzaldehyd mit Natriumacetat als ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse ausgefällt und mittels der Bisulfitverbindung gereinigt. Er bildet farblose, bei 73° schmelzende Blättchen und dient für die Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen.

Nach dem gleichen Verfahren lassen sich auch Diäthylanilin, Chlordimethylanilin, alkylierte o-Toluidine etc. in die entsprechenden Aldehyde verwandeln. Auch zur Herstellung von Oxyaldehyden eignet sich diese Methode ebenso wie die obigen von J. WALTER im *D. R. P.* 118567 und von Geigy im *D. R. P.* 105795 angegebenen Verfahren, jedoch sind die Ausbeuten speziell an Salicylaldehyd nicht sehr befriedigend.

Oxybenzaldehyde.

Von den Oxybenzaldehyden haben o- und m-Oxybenzaldehyd und von ihren Derivaten das Vanillin und Piperonal (s. Riechstoffe) Interesse.

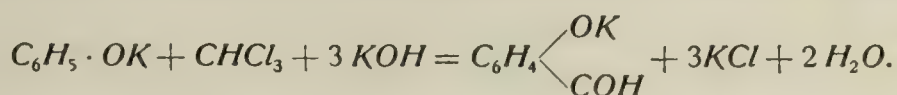
o-Oxybenzaldehyd, Salicylaldehyd, salicylige Säure, ist ein angenehm riechendes Öl, das sich im flüchtigen Öl der Blüten von *Spiraea ulmaria* und im Kraut verschiedener Spiräen findet. Bei -20° erstarrt es zu großen Krystallen. K_p 197°; D_4^{15} 1,1626; D_{15}^{15} 1,1530. Der Aldehyd ist in Wasser nicht unbeträchtlich löslich, mischbar mit Alkohol und Äther. Er ist mit Wasserdampf flüchtig, gibt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung, zersetzt schon in der Kälte kohlensäure Alkalien und reduziert nicht FEHLINGSche Lösung. In Ammoniak löst er sich mit gelber Farbe. Mit Kupfersulfat gibt er eine Fällung, die von Ammoniak nicht gelöst wird. Seine Verbindungen mit Alkalibisulfiten sind schwer löslich. Bei der

Oxydation von Salicylaldehyd entsteht Salicylsäure, bei der Reduktion mit Natriumamalgam Saligenin; bei der Behandlung mit Jod und Quecksilberoxyd Dijodsalicylaldehyd. Das Oxim schmilzt bei 57°, das Phenylhydrazon bei 142°. Der Aldehyd dient zur Herstellung von Cumarin und Farbstoffen.

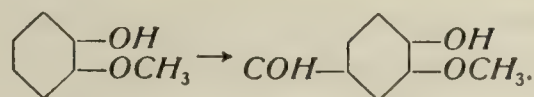
m-Oxybenzaldehyd krystallisiert aus Wasser in weißen, bei 108° schmelzenden Nadeln, die eigentümlich stechend riechen und in Benzol und Alkohol leicht löslich, in Ligroin unlöslich sind. Kp_{50} 191°; Kp 240°. Eisenchlorid gibt eine schwach violette Färbung. Die Verbindung mit Natriumbisulfit ist leicht löslich. Das Oxim schmilzt bei 87,5°, das Phenylhydrazon bei 130°. Mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen und ihren Sulfosäuren etc. kondensiert sich der Aldehyd zu Triphenylmethanfarbstoffen (Patentblaugruppe).

p-Oxybenzaldehyd bildet farblose Nadeln von schwachem, aber angenehm aromatischem Geruch. Sie sind schon in kaltem Wasser ziemlich löslich, leicht in Alkohol und Äther. *Schmelzp.* 115–116°. Die Verbindung ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, aber unzersetzt sublimierbar. Mit Eisenchlorid gibt sie eine schwach violette Färbung, mit Natriumbisulfit eine leicht lösliche Doppelverbindung. Der Aldehyd löst sich in Ammoniak farblos; sein Kupfersalz wird von überschüssigem Ammoniak leicht aufgenommen. Schmelzendes Ätzkali führt ihn in p-Oxybenzoesäure über. Das Oxim schmilzt bei 72–73°, das Phenylhydrazon bei 177–178°.

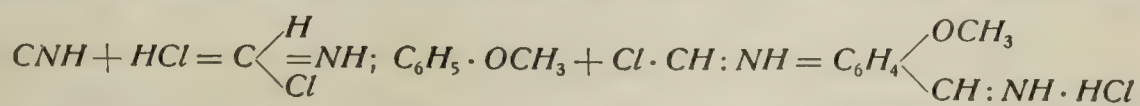
Für die Herstellung der Oxybenzaldehyde sind eine Reihe von Reaktionen bekannt, die aber nur zum allergeringsten Teil technisch Anwendung finden. In erster Linie sei hier das Verfahren erwähnt, wonach Oxyaldehyde durch Einwirkung von Chloroform und Alkalien auf die entsprechenden Phenole entstehen:



Diese Reaktion gestattet also, den Formylrest in die Phenole einzuführen, und wurde im Jahre 1876 von K. REIMER (*B.* 9, 423 [1876]) entdeckt, von F. TIEMANN und seinen Mitarbeitern angewendet und führt den Namen REIMER-TIEMANNsche Reaktion. Unter Verwendung von Phenol entsteht ein Gemisch von o- und p-Oxybenzaldehyd. Das Verfahren dürfte für die Gewinnung von Salicylaldehyd wegen der geringen Ausbeuten wohl keine technische Anwendung finden. Die Methode ist übrigens allgemein anwendbar und kann z. B. auch zur Umwandlung von Guajacol in Vanillin dienen:

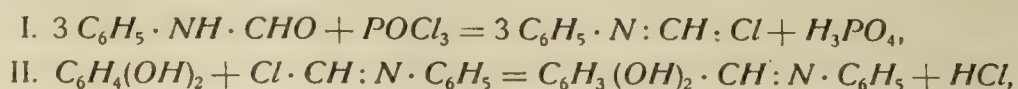


L. GATTERMANN (*B.* 31, 1149 [1898]) leitet in Gemische von Phenolen oder Phenoläthern und wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gasförmige Salzsäure ein, wobei zunächst Aldimchlorhydrate entstehen, die durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in den entsprechenden Aldehyd umgewandelt werden. An Stelle des Aluminiumchlorides kann auch Chlorzink verwendet oder die Reaktion ohne Kondensationsmittel durchgeführt werden (L. GATTERMANN und M. KÖBNER, *B.* 32, 278, 286 [1899] sowie *D. R. P.* 106508). Eine technische Anwendung hat diese

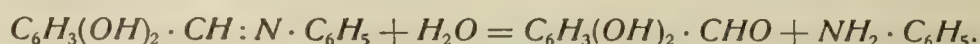


sowie die folgende, von O. DIMROTH und R. ZOEPPRITZ (*B.* 35, 993 [1902]) angegebene Methode nicht gefunden. Nach DIMROTH entstehen aromatische Oxyaldehyde dadurch, daß man durch Behandeln von Formanilid mit Phosphoroxo-

chlorid Formanilidimidchlorid herstellt, das mit mehrwertigen Phenolen, wie z. B. Resorcin, sich nach Gleichung II umsetzt:

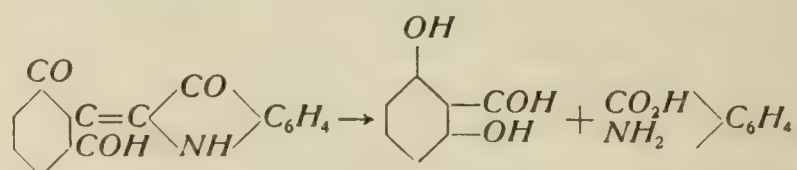


wobei das Resorcinaldehydanil sich bildet, das dann mit Alkalien in Resorcinaldehyd und Anilin gespalten wird:



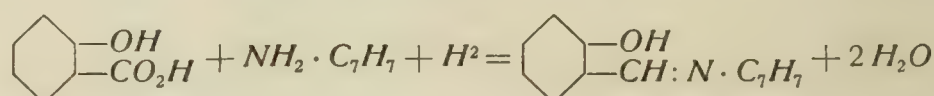
Eine elegante Reaktion zur Darstellung von Aldehyden der aromatischen Reihe mit mindestens einer Oxygruppe in benachbarter Stellung zur Aldehydgruppe wurde von P. FRIEDLÄNDER (*B.* **41**, 1035 [1908]; *D. R. P.* 209910) aufgefunden. Das Verfahren besteht darin, daß man die aus α -Isatinderivaten und Verbindungen der aromatischen Reihe mit der Atomgruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ oder $\text{CH} : \text{COH}$ erhältlichen Farbstoffe mit Alkalien bis zur erfolgten Spaltung behandelt.

So entsteht z. B. der Resorcinaldehyd, wie folgt:



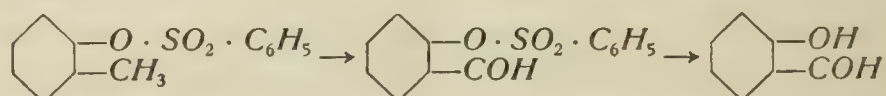
Jedoch dürfte dieses Verfahren keine technische Verwendung finden.

In neuerer Zeit hat ferner H. WEIL (*D. R. P.* 196239 sowie *B.* **41**, 4147) beobachtet, daß bei der Reduktion von aromatischen o-Oxycarbonsäuren mittels Amalgams bei Gegenwart von Borsäure unter Zusatz von aromatischen Basen die entsprechenden Oxyaldehyde entstehen. Aus Salicylsäure und p-Toluidin entsteht bei der Reduktion die entsprechende SCHIFFSche Base, aus der leicht



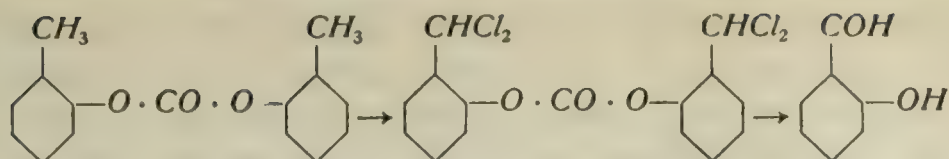
mit Säuren der o-Oxybenzaldehyd abgeschieden werden kann. Obwohl die Ausbeute 60% beträgt, dürfte die Methode kein technisches Interesse besitzen, es sei denn, daß an Stelle des Natriumamalgams eine elektrolytische Reduktionsmethode benutzt werden könnte.

Eine sehr brauchbare Methode zur Herstellung von Oxybenzaldehyden ist im *D. R. P.* 162322 der BASF beschrieben. Das Verfahren besteht darin, daß man die Kresolester der Arylsulfosäuren mit Braunstein und Schwefelsäure oxydiert



und durch Verseifung aus den Oxydationsprodukten die freien Aldehyde gewinnt. Da die Arylsulfosäureester sehr leicht aus Arylsulfochloriden (Benzol-, p-Toluolsulfochlorid) und den Kresolen entstehen und die Oxydation ganz gut verläuft, so dürfte dieses Verfahren eines der besten für die Herstellung von Salicylaldehyd sein.

F. RASCHIG, Ludwigshafen, hat das Problem, die Kresole in die entsprechenden Oxyaldehyde zu verwandeln, in anderer Weise gelöst (*D. R. P.* 233631). Er verwandelt nämlich die Kresole in die entsprechenden Säureester (Kresolcarbonat, Kresolphosphat, Kresolarylsulfosäureester, Benzoylkresol), die dann beim Behandeln mit Chlor bei erhöhter Temperatur in Kresolester übergehen, die in der Seitenkette



chloriert sind. Durch Verseifen werden dann direkt die Oxyaldehyde gewonnen.

Zur Darstellung von technischem m-Oxybenzaldehyd geht man vom m-Nitrobenzaldehyd aus. Man reduziert ihn zu Aminobenzaldehyd und ersetzt in letzterem die NH_2 -Gruppe durch Hydroxyl in üblicher Weise (F. TIEMANN und R. LUDWIG, *B.* 15, 2044 [1882]; *M. L. B., D. R. P.* 18016; F. RIECHE, *B.* 22, 2348 [1889]).

Die Reduktion des Nitrobenzaldehydes wird zweckmäßig nach dem *D. R. P.* 66741 (*M. L. B.*) vorgenommen. 680 T. Eisenvitriol werden in 2000 T. Wasser gelöst und mit 250 T. Schlammkreide verrührt. Zu der kochenden Flüssigkeit läßt man langsam eine Lösung von 60 T. m-Nitrobenzaldehyd in 120 T. Bisulfit von 30% $NaHSO_3$ und 500 T. Wasser einfließen. Es wird heiß abgepreßt und mit Alkalien der Anhydro-m-aminobenzaldehyd abgeschieden. Dieser wird in Säuren gelöst, mit Nitritlösung versetzt und die Diazoniumlösung erst auf 60° und dann zum Sieden erhitzt. Der gebildete m-Oxybenzaldehyd wird ausgezogen und durch Krystallisation aus Wasser gereinigt.

Benzaldehyd-o-sulfosäure wird aus ihrem Bariumsalz durch Zersetzung mit Schwefelsäure als dicker Sirup erhalten. Ihr Phenylhydrazon bildet einen gelben, aus Nadelchen bestehenden Niederschlag (*Schmelzp.* 174,5°). Mit fuchsin-schweflicher Säure liefert sie eine starke Rotviolett-färbung. Das Natriumsalz ist ein weißes Krystallpulver oder besteht aus langen, sehr gut ausgebildeten Prismen. Aus Alkohol krystallisiert es beim schnellen Erkalten der Lösung in kleinen Blättchen. Es ist in Wasser ungemein leicht löslich, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Das Bariumsalz bildet schwerlösliche, zu Büscheln vereinigte Prismen (R. GNEHM und R. SCHÜLE, *A.* 299, 363 [1898]).

Zur Darstellung (*Geigy, D. R. P.* 88952) geht man vom o-Chlorbenzaldehyd aus, dessen Halogen man durch die Sulfogruppe ersetzt.

Man verdünnt 50 l 40% ige Natriumbisulfitlösung mit 150 l Wasser, neutralisiert sie genau mit Natronlauge, fügt 20 kg o-Chlorbenzaldehyd hinzu und erhitzt die Mischung 8 Stunden im Autoklaven auf 190–200° (Ölbadtemperatur). Zweckmäßig ist es, die Luft im Autoklaven durch Kohlen-säure zu verdrängen. Der Druck im Innern braucht 8 *Atm.* nicht zu überschreiten. Nach dem Erkalten fügt man 13 kg Schwefelsäure hinzu, verjagt durch Kochen die überschüssige schweflige Säure sowie geringe Mengen unveränderten Chlorbenzaldehyds, filtriert nach dem Erkalten und kann nun die Flüssigkeit, die außer der Benzaldehydsulfosäure nur noch Glaubersalz enthält, direkt zur Herstellung von Farbstoffen verwenden. Durch Konzentrieren und Abkühlen kann man die Hauptmenge des Natriumsulfats zum Auskrystallisieren bringen und entfernen. Dampft man dann zur Trockne und kocht den Rückstand mit Sprit aus, so geht nur das benzaldehydsulfosaure Natrium in Lösung.

Ein anderes Darstellungsverfahren beruht auf der Oxydation von Stilben-o-disulfosäure mit Permanganatlösung (LEVINSTEIN, *D. R. P.* 119163).

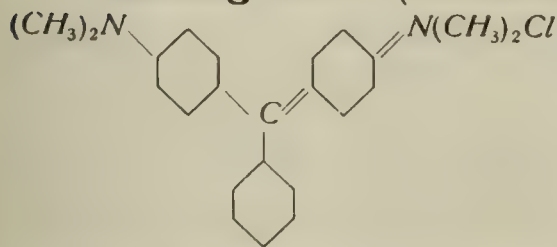
Die Verbindung dient zur Gewinnung von Triphenylmethanfarbstoffen (R. GNEHM und R. SCHÜLE, *A.* 299, 367 [1898]; cf. *D. R. P.* 89397, 90487, 90488, 93701), indem man sie mit Dialkylanilinen, Dialkyl-m-aminophenolen und deren Sulfosäuren kondensiert. Mit Äthylbenzylanilinsulfosäure entsteht z. B. das Erioglaucin.

F. Ullmann.

Benzalgrün OO (*Griesheim*), 1877 von O. FISCHER entdeckter basischer Triphenylmethanfarbstoff, der durch Kondensation von Benzaldehyd mit Dimethylanilin und darauffolgende Oxydation der Leukoverbindung erhalten wird (*Möhlau-Bucherer* 172). Meist als Oxalat (metallisch grünlänzende Blättchen), seltener als Chlorzinkdoppelsalz (messinggelbe

prismatische Krystalle) im Handel. Feuriges, kräftiges Grün für die Färberei und Druckerei von Baumwolle und Seide. Durch Chlorat weiß ätzbar. Seltener für geschwefelte Wolle sowie Jute, Leinen, Cocos. Ferner zur Herstellung von Lackfarben.

Ristenpart.



Benzamin-Farbstoffe sind substantive Farbstoffe der Firma *Wülfig*.

Benzamin-Azoblau B, G und R, 1913, substantive Baumwollfarbstoffe, die im Glaubersalz-Sodabade kochend gefärbt werden, die R-Marke infolge guter Löslichkeit auch in der Apparatfärberei. Beide eignen sich auch für Halbwolle und Halbseide, da sie fast nur die Baumwolle decken. Licht- und Waschechtheit sind nicht besonders, Alkali- und Säureechtheit aber gut, ebenso das Egalisierungsvermögen.

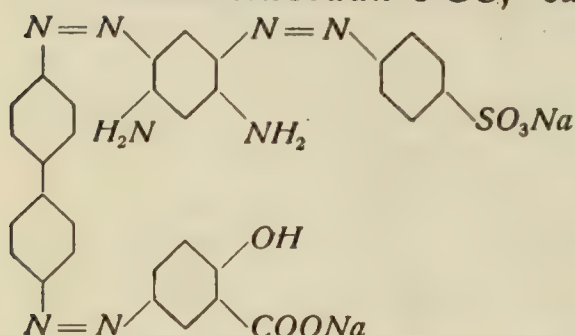
Die Marke 3 R, 1913, wird auf der Faser diazotiert und mit Färbesalz II (β -Naphthol) gekuppelt. Man erhält so waschechte, dunkle Indigotöne, die auch für die Halbwoll- und Halbseidenfärberei wertvoll sind.

Benzamin-Azorot B, 1913, färbt ebenfalls in halbwollenen und halbseidenen Geweben die Baumwolle kräftiger an.

Benzaminblau 2 B und 3 B, von RUDOLPH 1890 entdeckt, = Azidinblau 2 B und 3 B.

Benzaminbraun M, von L. GANS 1889 entdeckt, = Azidinbraun M.

Benzaminbraun 3 GO, substantiver Trisazofarbstoff aus Benzidin und je 1 Mol. Salicylsäure und m-Phenylendiamin unter schließlichem Hinzutritt von 1 Mol. Diazosulfanilsäure. Rotbraunes Pulver, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Färbt ungebeizte Baumwolle braun.



Benzaminechtgelb B, 1890 von GUINON, PICARD und JAQ hergestellter substantiver Thiazolfarbstoff, erhalten durch Oxydation von Dehydrothiotoluidinsulfosäure mit Hypochloriten, *D.R.P.* 65402 (*Friedländer* 3, 752). Braungelbes Pulver, in Alkohol unlöslich. Färbt ein direktes Gelb auf Baumwolle von vorzüglicher Licht-, Wasch-, Alkali-, Säure- und Bügelechteit. Wegen seines guten Egalisierens zur Herstellung zarter Cremetöne sowie für Mischöne geeignet. Auch für Wolle und Seide im sauren Bade.

Benzaminechtrot F, von L. GANS 1889 hergestellt, = Azidinechtrot F.

Benzamingelb 2 GC, 1913, liefert auf Baumwolle ein sehr lebhaftes grünliches Gelb und eignet sich auch für Halbwolle und Halbseide.

Benzaminreinblau, von HOFFMANN 1890 hergestellt, = Azidinreinblau.

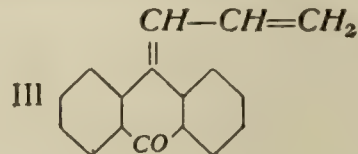
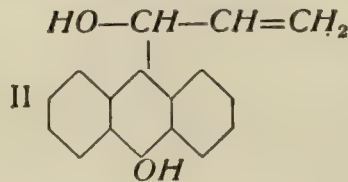
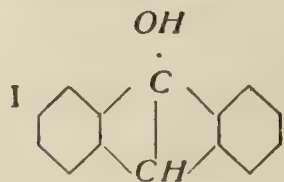
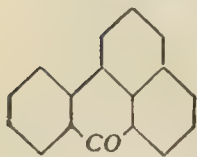
Benzaminviolett B, 1913, steht in seinen Eigenschaften dem Benzaminazoblau 3 R nahe.

Ristenpart.

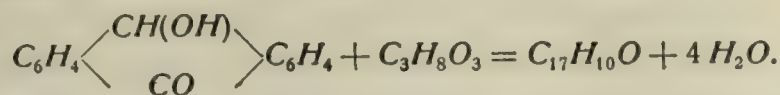
Benzanilid, Benzoylanilin, farblose Blättchen vom *Schmelzp.* 163°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, wurde s. Z. als Antipyreticum empfohlen, speziell in der Kinderpraxis, bewährte sich indes nicht.

Zernik.

Benzanthron, $C_{17}H_{10}O$, ist ein von O. BALLY entdeckter Körper, dem die beistehende Konstitutionsformel zukommt (*B.* 38, 194 [1905]; ders. und R. SCHOLL, *B.* 44, 1656 [1911]). Er entsteht durch Kondensation von Anthranol (I) mit Glycerin und Schwefelsäure, wobei man als Zwischenprodukte eine aldolartige Substanz (II) und ein Allylidenanthron (III)

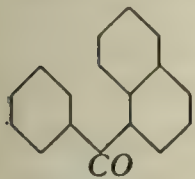


anzunehmen hat. Glatter verläuft die Bildung des Benzanthrons, wenn man vom Oxanthranol ausgeht:



Doch liefern auch Anthracen und Anthrachinon dasselbe Endprodukt.

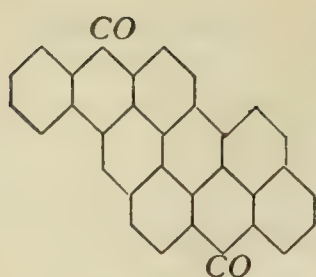
Man erwärmt 1 T. Anthranol mit 15 T. 82% iger Schwefelsäure und 1 T. Glycerin 4 Stunden auf 120°, gießt die erkaltete Flüssigkeit in Wasser, kocht den Niederschlag mit viel 1% iger Natronlauge aus und krystallisiert ihn aus Alkohol oder Eisessig um (BASF, D. R. P. 176018). Die Verwendung von Anthracen wird im D. R. P. 176019 der BASF beschrieben, der Ersatz des Glycerins durch Chlorhydrin, Acetin etc. im D. R. P. 204354 derselben Firma. Theoretisch wichtig ist, daß man auch auf einem grundverschiedenen Wege, nämlich durch Erhitzen von α -Naphthylphenylketon mit wasserfreiem Aluminiumchlorid, zum Benzanthron gelangen kann (R. SCHOLL, D. R. P. 239761; ders. und CHR. SEER, M. 33, 3 [1912]; A. 394, 116, 143 [1912]).



Die Verbindung krystallisiert in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 170°. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure leuchtend orange-rot mit olivgrüner Fluoreszenz. Bei der Reduktion mit alkalischer Hydrosulfitlösung geht sie in Dihydrobenzanthron $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$, mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhitzt in Benzanthren $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$ über. Erhitzt man Benzanthron mit Alkalien, so kondensiert es sich unter Verlust zweier Wasserstoffatome zu einem technisch wertvollen Küpenfarbstoff, dem Violanthron (Indanthrendunkelblau BO), das wegen seiner blaustichig violetten Färbungen und seiner Ähnlichkeit mit dem Indanthren ursprünglich Violanthren genannt wurde. Der Farbstoff hat die Formel II. Sie wird dadurch bewiesen, daß man ihn auch durch Behandlung von 4, 4'-Dibenzoyl-1, 1'-binaphthyl (I) mit Aluminiumchlorid erhalten konnte (R. SCHOLL und CHR. SEER, A. 394, 129, 171 [1912]; M. 33, 3 [1911]; BASF, D. R. P. 185221).

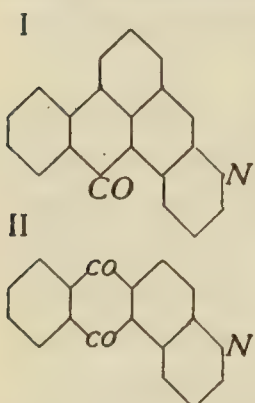


Alkylierte Benzanthrone, wie Methyl- und Dimethylbenzanthron, entstehen in völlig analoger Weise aus Methyl- resp. Dimethylantranol (-oxanthranol) oder aus α -Naphthyltolylketonen (BASF, D. R. P. 200335; R. SCHOLL und CHR. SEER, l. c.). Sie krystallisieren in gelblichen Nadeln und liefern in der Alkalischemelze Küpenfarbstoffe von wesentlich röteren Nuancen als Benzanthron selbst. Benzanthron-sulfosäure (BASF, D. R. P. 176018), dargestellt aus Anthrachinon (Anthranol)- β -sulfosäure, ist in Wasser ziemlich leicht mit olivbrauner Farbe löslich, in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluoreszenz. Sie gibt einen violetten Küpenfarbstoff. Halogenderivate der Benzanthronreihe (Mono- und Dichlor- sowie Dibrombenzanthron) gewinnt man entweder durch direkte Halogenisierung der entsprechenden Benzanthronverbindungen (BASF, D. R. P. 193959) oder aus Halogenanthrachinonen (β -Chloranthrachinon, Dibromanthrachinon, Dichloranthrachinon-sulfosäure) durch Kondensation mit Glycerin (BASF, D. R. P. 205294). Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter bis roter Farbe und werden durch alkoholisches Kali in blauviolette Küpenfarbstoffe übergeführt. Aus Brombenzanthron erhält man z. B. Isoviolanthron (Indanthrenviolett R extra; BASF, D. R. P. 194252; R. SCHOLL und CHR. SEER, A. 394, 126, 171 [1912]), ein Isomeres des Viol-



anthrons, dem die nebenstehende Formel zukommt. Indanthrenviolett RT (BASF, D. R. P. 177574) besteht aus Halogenverbindungen des Indanthrendunkelblaus BO, Indanthrengrün B (Viridanthren B; BASF, D. R. P. 185222, 226215) ist ein Nitroderivat des Indanthrendunkelblaus BO, Indanthrenviolett 2 R extra ist Dichlorisoviolanthron (BASF, D. R. P. 217570) und Indanthrenviolett B extra Teig Dibromisoviolanthron (BASF, D. R. P. 217570). Unterwirft man Oxyanthrachinone, Alizarin, Chinizarin etc. der Benzanthronsynthese, so gelangt man zu alkalilöslichen hydroxylierten Benzanthronen (BASF, D. R. P. 187494), von denen aber keines in den Handel gekommen ist. Weitere Benzanthronabkömmlinge s. O. SCHAARSCHMIDT (D. R. P. 250091, 261557) und BASF (D. R. P. 181176).

β -Aminoanthrachinon kondensiert sich mit 2 Mol. Glycerin, indem nicht nur der Benzanthronring, sondern auch mit Hilfe der Aminogruppe ein Chinolinkern gebildet wird. Es resultiert das **Benzanthronchinolin** (I). Der Konstitution entsprechend kann der Körper auch aus Antrachinonchinolin (II) erhalten werden (BASF, D. R. P. 171939, 176018; O. BALLY, B. 38, 194 [1905]). Er krystallisiert aus Toluol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 251° und gibt in der Alkalischmelze einen Küpenfarbstoff Cyananthren, der ungebeizte vegetabilische Faser sehr echt blauviolett anfärbt. Ein ähnliches Benzanthronderivat wird aus α -Aminoanthrachinon gewonnen (BASF, D. R. P. 188193).



G. Cohn.

Benzhydrol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, krystallisiert in feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 69°, löslich in 2000 T. Wasser bei 20°, sehr leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Kp_{748} 287–298°; Kp_{20} 180°. Die Verbindung färbt sich mit konz. Schwefelsäure tiefrot. Bei der Oxydation gibt sie Benzophenon. Aus diesem wird sie durch Kochen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub dargestellt (A. ZAGOUMENNY, A. 184, 174 [1876]), wird aber wohl am besten aus Benzaldehyd und Methylmagnesiumjodid erhalten. Benzhydrol hat nur wissenschaftliches Interesse. Von technischer Bedeutung ist ein Derivat, das MICHLERSche Hydrol

p, p-Tetramethyldiaminobenzhydrol



Dieses krystallisiert in triklinen Prismen vom Schmelzp. 96–98°, leicht löslich in Alkohol und Äther, und ist dadurch ausgezeichnet, daß es sich in Eisessig mit intensiv blauer Farbe löst. Es bildet ein Pikrat, addiert 2 Mol. Methyljodid und liefert auffallenderweise mit 3 Mol. Salzsäure ein Chlorhydrat. Es reagiert mit Blausäure zu Tetramethyldiaminodiphenylcyanmethan (H. WEIL, D. R. P. 75334), mit Schwefelwasserstoff zu dem entsprechenden Thiobenzhydrol (BASF, D. R. P. 58198; R. MÖHLAU, M. HEINZE und R. ZIMMERMANN, B. 35, 382 [1902]). Mit Anilin und analogen Basen kondensiert sich MICHLERS Hydrol zu Phenylleukauraminen (R. MÖHLAU und M. HEINZE, B. 35, 361 [1902]), mit Phenolen zu Farbstoffen (E. VOTOCEK und C. KRAUZ, B. 42, 1602 [1909]), ferner mit Kohlenwasserstoffen (z. B. Xylol) zu Leukobasen (Geigy, D. R. P. 178769).

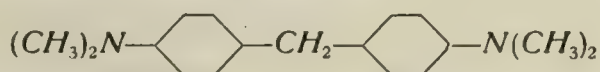
Zur Darstellung geht man entweder von MICHLERS Keton aus, das man reduziert, oder vom Tetramethyldiaminodiphenylmethan, das man oxydiert. Die Oxydations-

methode ist bei richtiger Ausführung dem Reduktionsverfahren, überlegen, das keinerlei technisches Interesse mehr besitzt.

Im Laboratorium reduziert man Tetramethyldiaminobenzophenon am zweckmäßigsten in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, weil die Ausbeute bei diesem Verfahren quantitativ ist (*B.* 35, 359; cf. W. MICHLER und CH. DUPERTUIS, *B.* 9, 1900 [1876]). Im großen wendet man amyloalkoholische Natronlauge und Zinkstaub an (*BASF, D. R. P.* 27032). 100 kg Keton werden in einem eisernen, mit Rührwerk und Rückflußkühler versehenen Kessel in 1000 kg Amylalkohol eingetragen, in welchem zuvor 60 kg Ätznatron heiß gelöst sind. Man erwärmt auf 120–130° und trägt unter andauerndem Rühren allmählich 80 kg Zinkstaub hinzu. Nach 48 Stunden ist die Reduktion größtenteils vollendet, und eine Probe der Mischung scheidet beim Abkühlen kein Keton mehr ab. Dann trennt man die Lösung von dem Niederschlag und bläst den Amylalkohol mit Wasserdampf ab. Das harzartige Reaktionsprodukt wird nach dem Waschen in verdünnter Salzsäure gelöst und nach reichlichem Zusatz von Wasser mit verdünnter Natronlauge fraktioniert gefällt. Anfangs scheidet sich noch etwas Ketonbase ab, später, wenn die Flüssigkeit die rein blaue Farbe der Lösungen der Hydrosalze angenommen hat, reines Hydrol. Dieses wird abgepreßt und in feuchtem Zustand weiter verarbeitet oder bei gelinder Wärme getrocknet.

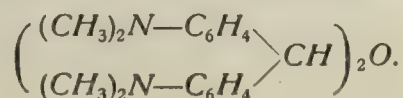
2. Das zweite jetzt in der Technik allgemein angewandte Verfahren benutzt

Tetramethyldiaminodiphenylmethan



als Ausgangsmaterial. Dieses krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, bei 90–91° schmelzenden Blättern, die nicht unzersetzt destillieren und in kaltem Alkohol schwer, in Äther und Benzol leicht löslich sind. Die Verbindung wird durch eine Spur Jod smaragdgrün, durch Bleisuperoxyd und Eisessig blau gefärbt. Mit Schwefel liefert sie Tetramethyldiaminothiobenzophenon (*M. L. B., D. R. P.* 57963), mit Schwefel und Ammoniak Auramin (*A. FEER, D. R. P.* 53614). Zur Darstellung (*J. WALTER, Bl. Soc. ind. Mulhouse* 1895, 1; *G. COHN, Ch. Ztg.* 24, 564 [1900]) erwärmt man 254 T. Dimethylanilin mit der gleichen Menge konz. Salzsäure (*D* 1,19) und 75 T. Formaldehyd (40%) 1 Tag auf dem Wasserbade, kocht dann auf und übersättigt mit Natronlauge. Unverändertes Dimethylanilin wird durch Destillation mit Dampf entfernt und das zurückbleibende Tetramethyldiaminodiphenylmethan aus Alkohol umkrystallisiert oder im Vakuum destilliert. Die Ausbeute ist fast quantitativ.


Die Oxydation des Methanderivates wird mit Bleisuperoxyd ausgeführt. Haupterfordernis für ein gutes Gelingen der Oxydation ist die Verwendung von völlig reiner Methanbase und gefällttem Bleisuperoxyd (*R. MÖHLAU und M. HEINZE, B.* 35, 359 [1902]). Man löst 20 T. Base in der gerade ausreichenden Menge (2 Mol.) Salzsäure, verdünnt mit ca. 1600 T. Wasser, versetzt mit 9,4 T. (2 Mol.) Eisessig, kühlt auf 0° ab und fügt 18,8 T. Bleisuperoxyd in Pastenform unter Rühren hinzu. Nach Beendigung der Reaktion läßt man eine Lösung von 26 T. Glaubersalz hinzufließen, filtriert vom Bleisulfat ab und übersättigt die blaue Lösung mit Natronlauge. Das Hydrol fällt als graublaues Pulver aus (Ausbeute 20 T., d. i. 94,3% d. Th.). Es ist nicht rein, sondern enthält ca. 10% einer Substanz, die als Anhydrid des Hydrols aufzufassen ist:



Letzteres (*Schmelzp.* 103–104°) ist im Gegensatz zum Hydrol in Äther kaum löslich, so daß die Trennung keine Schwierigkeiten bieten würde. Da es aber schon beim Erwärmen mit Säuren in das Hydrol zurückgeht und sich in allen Reaktionen diesem gleich verhält, so hat man an der Trennung kein Interesse. Technisches Hydrol kann bis zu 20% an Anhydrid enthalten.

MICHLERS Hydrol dient zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen.

G. Cohn.

Benzidin p., p-Diaminodiphenyl, krystallisiert aus Wasser in großen, glänzenden Blättern, die in reinem Zustand farblos sind, meist aber eine graue oder rötliche Färbung besitzen.  *Schmelzp.* 127,5–128°; *Kp.* 740 400–401°. 1 T. Base löst sich in 2447 T. Wasser bei 12°, in 106,5 T. bei Siedetemperatur, in 45 T. absolutem Äther, leicht in Alkohol. Als Paraverbindung ist sie dadurch charakterisiert, daß sie von Braunstein und Schwefelsäure zu Chinon oxydiert wird. Sie ist ferner durch eine Reihe empfindlicher Farbenreaktionen ausgezeichnet. Versetzt man ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff mit sehr verdünntem Bromwasser, so färbt sich dieses erst intensiv blau, dann grün. Durch einen Überschuß des Reagens wird die wässrige Lösung entfärbt, während der Schwefelkohlenstoff tief dunkelrote Färbung annimmt. Chlorwasser liefert einen roten Körper; rotes Blutlaugensalz und Kaliumbichromat erzeugen in verdünntester Lösung tiefblaue Niederschläge.

Von den Salzen ist das Sulfat $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ am meisten charakteristisch. Es bildet glänzende, kleine Schuppen, fast unlöslich in kochendem Wasser und in Alkohol. Das Dichlorhydrat $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ krystallisiert in Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind. Aus seiner Lösung wird es durch Salzsäure ausgefällt. Beim Kochen mit Wasser geht es in das Monochlorhydrat über $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl$, das aus schwerlöslichen Nadeln besteht. Das blaue Chromat $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2CrO_4$ bildet verfilzte Nadeln.

Benzidin liefert beim Kochen mit Eisessig eine Monoacetylverbindung vom *Schmelzp.* 198° und ein Diacetylderivat vom *Schmelzp.* 317°, bei der Sulfurierung mehrere Sulfosäuren sowie Benzidinsulfon und dessen Sulfosäuren. Mit salpetriger Säure entsteht eine Tetrazoverbindung, die beim Kochen mit Wasser in Diphenol, mit Alkohol in Diphenyl übergeht. Die Methylierung führt zu Tetramethylbenzidin und seinem Chlormethylat, die Einwirkung von Schwefel oder Schwefel und p-Toluidin zu geschwefelten Basen, aus denen man Azofarbstoffe gewinnen kann. In das Diacetylbenzidin kann man 2 Chloratome einführen und durch Verseifung des Derivates ein Dichlorbenzidin erhalten.

Die Base wurde von ZININ (*J. pr. Ch.* 36, 93 [1845]), der auch schon das schwer lösliche Sulfat beobachtete, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydrazobenzol entdeckt und benannt (cf. auch ZININ, *A.* 85, 328 [1853]). Die wichtige Umlagerung wurde weiterhin von A. W. HOFMANN (*J.* 1863, 424) studiert. FITTIG (*A.* 124, 280 [1862]) zeigte, daß Benzidin auch durch Reduktion des aus Diphenyl durch Nitrierung gewonnenen Dinitroderivates entsteht und somit Diaminodiphenyl ist, und G. SCHULTZ wies die p-Stellung der Aminogruppen nach (*A.* 174, 227 [1874]). Die Umlagerung der neutralen Hydrazoverbindungen in Benzidinbasen kann stets ausgeführt werden, wenn die p-Stellung unbesetzt wird. Zu einem kleinen Teile findet auch „Semidinumlagerung“ statt, indem die eine Aminogruppe in die o-Stellung wandert. Aus Hydrazobenzol entsteht so neben Benzidin etwas Diphenylin, o,p-Diaminodiphenyl.



Die Darstellung ist sehr einfach. Zu dem, wie bei Azobenzol beschrieben, dargestellten Hydrazobenzol, Bd. II, 78, läßt man allmählich Salzsäure zulaufen, so daß stets saure Reaktion vorhanden ist. Die Temperatur soll anfangs 35° betragen; zum Schluß erhitzt man zum Kochen. Dann filtriert man und fällt mit Schwefelsäure oder Glaubersalz Benzidinsulfat aus. Aus letzterem kann man durch verdünnte, kochende Natronlauge die Base frei machen und sie durch Destillation im Vakuum reinigen. Die Ausbeute an Sulfat beträgt etwa 90% des angewandten Nitrobenzols. Die elektrolytische Gewinnung des Hydrazobenzols kann mit der des Benzidins in einer Operation vereinigt werden (W. LÖB, *D. R. P.* 116467, 122046; *B.* 33, 2329 [1900]).

Früher war Benzidinsulfat — meist in Pastenform — im Handel. Jetzt wird in der Regel die freie Base verkauft. Ihr Gehalt wird durch Titration mit Natriumnitrit bestimmt. Man muß in verdünnter, ziemlich stark saurer Lösung bei ca. 5–10° titrieren und die Tüpfelprobe mit Jodkaliumstärkepapier nicht zu schnell vornehmen, da der Verlauf der Diazotierung nicht besonders rasch vor sich geht. Zu 1 T. Benzidin setzt man etwa 200 T. Wasser und 20 T. konz. Salzsäure. Die Nitritlösung soll 1% ig sein. Zur Beurteilung der Base ist außerdem der *Schmelzp.*, der nicht unter 125° sein soll, Aussehen, vollständige Löslichkeit in verdünnter Salzsäure und etwaiger Aschengehalt (Zink) zu berücksichtigen. Die Titrierung ist natürlich bei Gegenwart anderer diazotierbarer Basen unbrauchbar. Man fällt dann aus der salzsäuren Lösung das Sulfat aus und titriert im Filtrat die verunreinigende Base. Doch ist diese Methode nur annähernd richtig, weil die Löslichkeit des Benzidinsulfats durch Salzsäure bedeutend erhöht wird. Das Benzidinsulfat kann auch mit Natronlauge bei Anwesenheit von Phenolphthalein direkt titriert werden (J. BIEHRINGER und W. BORSUM, *Ch. Ztg.* **30**, 721 [1906]).

Benzidin hat seit Entdeckung der Kongofarbstoffe eine sehr große Bedeutung als Komponente von Azofarbstoffen erlangt, die durch die Fähigkeit, ungebeizte Baumwolle direkt anzufärben, ausgezeichnet sind. Am wichtigsten sind:

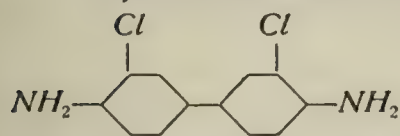
Benzograu, Benzoolive, Benzoorange R, Brillantkongo G, Chrysamin G, Diamantflavin G, Diaminblau BB, Diaminbraun, Diaminbronze, Diaminechtrot, Diamingrün, Diaminscharlach, Diaminschwarz RO, Diaminviolett N, Kongo, Kongokorinth G, Kresotingelb G, Oxaminviolett, Tuchbraun, Tuchorange.

Das von G. SCHULTZ entdeckte **Diphenylin**, o,p-Diaminodiphenyl, krystallisiert in langen Nadeln, die bei 45° schmelzen und bei 263° unzersetzt sieden. Es ist kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Das Sulfat bildet trikline, in Wasser überaus leicht lösliche Prismen. Die Base entsteht unter günstigen Bedingungen in nicht unerheblicher Menge (8–10%) bei der Umlagerung des Hydrazobenzols. Die aus ihr gewonnenen Azofarbstoffe (*Griesheim*, D. R. P. 90070) haben keinen technischen Wert.

Benzidinderivate.

1. Halogenbenzidine.

o,o-Dichlorbenzidin, 3,3'-Dichlorbenzidin, bildet bräunlich gefärbte Nadeln



vom *Schmelzp.* 133°, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Das Chlorhydrat $C_{12}H_{10}N_2Cl_2 \cdot HCl$ krystallisiert aus Alkohol in Nadelchen.

Aus der schwach salzsäuren Lösung wird es durch konz. Salzsäure ausgefällt. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Mit Bromwasser gibt es einen grünen Niederschlag, mit Kaliumbichromat eine grüne Färbung, ähnliche Farbreaktionen mit Eisenchlorid und Chlorkalk. Das Sulfat ist gleich dem Nitrat und Oxalat in siedendem Wasser sehr schwer löslich.

Zur Darstellung chloriert man Diacetylbenzidin (*Schmelzp.* 315°) und spaltet dann die Acetylgruppen ab. Die Acetylierung des Benzidins wird durch Kochen der Base mit Eisessig in üblicher Weise bewirkt (J. STRAKOSCH, *B.* **5**, 236 [1872]). Man löst 26,8 kg Acetylverbindung in 50–75 kg 90% iger Schwefelsäure und gießt die Flüssigkeit in 400 l Eiswasser. In die so erhaltene Suspension, welche durch Zusatz von Eis auf 0° abgekühlt wird, läßt man die berechnete Menge 10% iger

Chlorkalklösung einfließen. Dann erwärmt man auf 40° und preßt das in den üblichen Solventien äußerst schwer lösliche Diacetyldichlorbenzidin ab. Es wird hierauf mit der 4fachen Menge 20% iger Salzsäure bis zur völligen Verseifung — ca. 3 Stunden — am Rückflußkühler gekocht. Das Chlorhydrat des Dichlorbenzidins wird nach Zusatz von Wasser durch Aussalzen gewonnen, oder man macht die Base durch Übersättigen mit Alkali frei. Sie entsteht auch aus *o*-Chlornitrobenzol durch alkalische Reduktion (*Levinstein, D. R. P.* 94410; *P. COHN, B.* 33, 3551 [1900]).

Die Verbindung liefert gut ziehende direkte Baumwollazofarbstoffe, welche viel bläustichiger und säureechter sind als die entsprechenden Verbindungen des Benzidins. So erhält man durch Kombination mit Naphthionsäure Dianol Red 2 B (Azidinpurpurin 10 B), mit Brönnersäure Dianol Red B, mit Amido-R-säure Brillantdianolrot R extra.

***o, o*-Dibrombenzidin** (Schmelzp. $103-104^{\circ}$) ähnelt der vorangegangenen Verbindung und entsteht in völlig analoger Weise (*Levinstein, D. R. P.* 97101). Es ist ohne technische Bedeutung.

2. Benzidinsulfosäuren.

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzidin und seine Salze entsteht ein Gemenge von Sulfoverbindungen, dessen Zusammensetzung je nach den angewandten Mengenverhältnissen, der Zeitdauer der Reaktion und der Temperatur sehr verschieden ist. Bei kurzer Einwirkung von 2 T. rauchender Schwefelsäure bei 170° entsteht vorwiegend Benzidinsulfosäure (*P. GRIESS, B.* 14, 300 [1881]). Bei längerem Erhitzen und höherer Temperatur ($170-200^{\circ}$) bilden sich noch eine Benzidintri- und -tetrasulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 27954) sowie Benzidinsulfonmono- und -disulfosäure. Besonders die letztere besitzt technischen Wert.

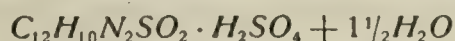
Benzidin-3-sulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 44779; *P. GRIESS und C. DUISBERG, B.* 22, 2461 [1889]) wird am besten nach dem Backverfahren dargestellt. Man dampft Benzidinsulfat mit verdünnter Schwefelsäure ($1\frac{1}{2}$ Mol.) zur Trockne und erhitzt das Salz, das auf Emailleblechen in dünner Schicht ausgebreitet wird, 24 Stunden im Luftbad auf 170° . Die zusammengesinterte schwarze Masse wird gemahlen und mit verdünnter Alkalilauge ausgezogen. Aus dem Filtrat wird die Sulfosäure durch Essigsäure ausgefällt. Sie ist in kochendem Wasser nur äußerst schwer löslich, fast unlöslich in Alkohol und Äther, und bildet ein Chlorhydrat. Sie dient zur Gewinnung von Dianilschwarz PR und von Trypanrot.

Benzidin-3, 3-disulfosäure (*P. GRIESS, B.* 14, 300 [1881]; ders. und *C. DUISBERG, B.* 22, 2463 [1889]; *Bayer, D. R. P.* 44779) bildet kleine, weiße, nicht gut ausgebildete, meist 4seitige Blättchen ohne Krystallwasser, fast unlöslich in Wasser, die beim Erhitzen verkohlen. Zur Darstellung erhitzt man 1 T. Benzidinsulfat mit ca. 2 T. Schwefelsäure in der beschriebenen Weise 36–48 Stunden auf 210° und verarbeitet die Schmelze wie angegeben. Aus der von Benzidinmonosulfosäure abfiltrierten Lösung fällt man die Disulfosäure durch Mineralsäuren aus. Die Ausbeute beträgt bis 90%.

Die Säure dient zur Herstellung direkter Azofarbstoffe (*Friedländer* 1, 497, 501, 502, 503) wie Benzoschwarzblau G und 5 G. Durch Kupplung mit Nitro-m-phenylendiamin entsteht Pyraminorange R.

Benzidintrisulfosäure, $(\text{HSO}_3)(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Bayer, D. R. P. 27954; P. GRIESS und C. DUISBERG, B. 22, 2465 [1889]) bildet kleine, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Sie ist ebenso wertlos wie die **Benzidintetrasulfosäure** $(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, D. R. P. 27954; B. 22, 2465 [1889]), welche in kleinen, weißen, glänzenden Nadeln krystallisiert.

Benzidinsulfon, die Muttersubstanz der nachfolgend beschriebenen Säuren, krystallisiert in äußerst feinen, lebhaft gelb gefärbten Blättchen, die selbst in kochendem Wasser fast unlöslich sind und von heißem Alkohol, Äther und Benzol gar nicht aufgenommen werden. Die Substanz schmilzt oberhalb 350° . Ihre Salze werden durch Wasser dissoziiert. Das Chlorhydrat bildet zarte Blättchen, das Sulfat



ist in schwefelsäurehaltigem Wasser nur schwer löslich.

Man trägt Benzidinsulfat in überschüssige, rauchende Schwefelsäure (20 % SO_3) langsam ein und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis in einer Probe kein Benzidin mehr nachweisbar ist. Dann gießt man auf Eis, saugt nach 12 Stunden das abgeschiedene Benzidinsulfonsulfat ab und zersetzt es mit heißer Natronlauge. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht und durch Überführung in das salzsaure Salz gereinigt (P. GRIESS und C. DUISBERG, B. 22, 2467 [1889]; Bayer, D. R. P. 33088). Die Ausbeute ist sehr gut.

Benzidinsulfonmonosulfosäure (P. GRIESS und C. DUISBERG, B. 22, 2469; $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Bayer, D. R. P. 27954) krystallisiert aus heißem Wasser, in dem sie sehr schwer löslich ist, in kleinen, hellgelben Nadelchen. Von Alkohol wird sie nur spurenweise aufgenommen. Aus der verdünnten Lösung der Salze wird sie durch Essigsäure als gelblich-grünliche Gallerte ausgefällt.

1 T. Benzidin oder Benzidinsulfat wird mit 4 T. rauchender Schwefelsäure (40 % SO_3) erst auf 100° erhitzt, um Benzidinsulfon zu bilden. Dann steigert man die Temperatur auf 150° und erwärmt so lange, bis fast alles Sulfon verschwunden ist. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen. Es scheidet sich ein Gemisch von Benzidinsulfonmono- und -disulfosäure nebst wenig unverändertem Sulfon ab, während Tri- und Tetrasulfosäuren gelöst bleiben. Der Niederschlag wird in Natronlauge gelöst und aus dem Filtrat die Benzidinsulfonmonosäure durch Zusatz von Essigsäure ausgefällt (P. GRIESS und C. DUISBERG, B. 22, 2469 [1889]; Bayer, D. R. P. 27954).

Benzidinsulfondisulfosäure, krystallisiert in kleinen, hellgelben Prismen beim Eindampfen der Lösung aus. Sie ist ziemlich leicht löslich in heißem, säurefreiem Wasser. Die heiß gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten stets zu einer gelblichen Gallerte. In Alkohol ist die Säure schwer löslich, in kalter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure nahezu unlöslich. Ihre Tetrazoverbindung ist ein voluminöser, gelber Niederschlag, der nach längerem Stehen pulvrig wird. Die Verbindung scheidet sich aus dem Filtrat der wie oben dargestellten Benzidinsulfonmonosulfosäure beim Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure aus. Die Ausbeute beträgt 80 % des angewandten Benzidinsulfats. Die Monosulfosäure kann ferner durch Erhitzen mit mindestens der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure auf 170° in die Disulfosäure übergeführt werden (P. GRIESS und C. DUISBERG, B. 22, 2471 [1889]; Bayer, D. R. P. 27954, 33088). Das Natrium-

salz krystallisiert in gelben Nadeln. Es ist in kaltem Wasser schwer, sehr leicht in heißem löslich.

Die aus der Säure gewonnenen Azofarbstoffe färben nicht nur Baumwolle direkt an, sondern geben auch auf Wolle bei geeigneter Anwendung absolut walk-echte Blaus. Mit Phenyl- α -naphthylamin entsteht z. B. das Sulfonazurin D.

3. Alkyloxybenzidine.

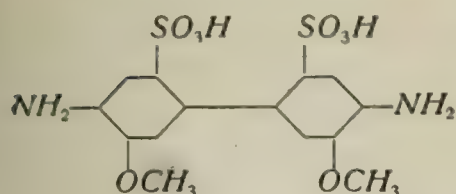
Die hierher gehörigen Verbindungen entstehen aus o-Nitrophenoläthern, indem man diese in alkalischer Lösung zu Hydrazophenoläthern reduziert und letztere mittels Säuren umlagert. Man arbeitet im großen und ganzen, wie bei der Herstellung des Benzidins aus Nitrobenzol angegeben. Am wichtigsten ist das

o-Dianisidin, 4, 4-Diamino-3, 3'-dimethoxybiphenyl, bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, farblose Blättchen vom *Schmelzp.* 137–138°, die sich an der Luft violett färben. Es ist reichlich löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und besonders in Chloroform und Aceton. Das Chlorhydrat bildet Prismen, die von Wasser leicht, von Alkohol sehr schwer aufgenommen werden und beim Kochen mit Wasser in ein schwerer lösliches, basisches Salz übergehen. Das Sulfat $C_{14}H_{16}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$ krystallisiert aus Wasser in kurzen, harten Nadeln. 100 T. Wasser lösen bei 200° 1,12 T., bei 100° 4,17 T. Das neutrale Chromat ist ein brauner, unlöslicher Niederschlag. Die Diacetylverbindung bildet farblose Prismen vom *Schmelzp.* 231° (244°).

Zur Herstellung kann man sich im Laboratorium folgender Vorschrift bedienen, die sich mit einigen Abänderungen auch im großen bewähren dürfte. Eine Mischung von 100 T. o-Nitranisol, 250 T. denaturiertem Alkohol und 60–70 T. Natronlauge (40° Bé.) wird in einem gußeisernen Topf auf ca. 70° erwärmt. Unter dauerndem Rühren trägt man allmählich ca. 130 T. Zinkstaub ein. Die Reaktion wird durch die Schnelligkeit des Eintragens und durch häufigeres Anwärmen geregelt. Es ist vorteilhaft, die Temperatur nicht über 50–55° steigen zu lassen. Die Operation ist fertig, sobald eine auf Papier gebrachte Probe farblos ausläuft. Nötigenfalls muß noch etwas Zinkstaub hinzugefügt werden. Nach Zusatz von 200 T. Wasser treibt man dann den Alkohol und das gebildete Anisidin über. Der Rückstand ist eine hellgraue, mit hellgelbem krystallinisch erstarrten Hydrazoanisol durchsetzte Masse. Es wird mit 2000 T. Wasser gut durchgerührt und dann unter Zusatz von Eis mit ca. 500 T. Salzsäure versetzt. Die abfiltrierte Hydrazoverbindung wird mit 500 T. Wasser und ca. 110 T. Salzsäure bei unter 10° gerührt und löst sich allmählich auf, indem sie sich in Dianisidin umlagert. Die erhaltene Lösung wird langsam auf ca. 50° erwärmt, filtriert und mit ca. 100 T. Glaubersalz versetzt. Nach einigen Stunden hat sich das Sulfat des Dianisidins ausgeschieden. Die Ausbeute beträgt ca. 40–44% d. Th. (Bayer, D. R. P. 38803; P. STARKE, J. pr. Ch. [2] 59, 221 [1899]).

Die Azofarbstoffe des Dianisidins sind wertvoll. Als wichtigste seien hier angeführt: Azoviolett, Benzoazurin G und 3G, Benzopurpurin 10B, Chicago-blau G und 6B, Diaminbrillantblau, Diaminreinblau, Dianisidinblau, Diazurin B, Heliotrop B, Oxaminblau B, Oxaminschwarz BR. Die Tetrazoverbindung des Dianisidins kommt, mit Aluminiumsulfat gemischt, als Azophorblau D in den Handel.

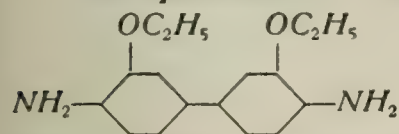
o-Dianisidindisulfosäure (Agfa, D. R. P. 172106) ist in Wasser sehr leicht löslich. Ihr Natriumsalz bildet silberglänzende, krystallwasserhaltige Blättchen, die sich in 10 T. heißem Wasser lösen.



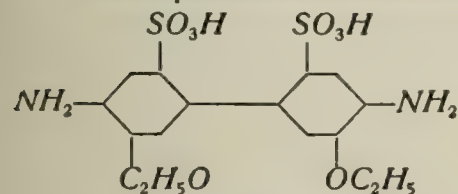
Man trägt 25 T. Dianisidinbase (97,3 %) unter Kühlung mit Eis und kräftigem Rühren in 100 T.

10%iges Oleum ein. Die Temperatur soll hierbei nicht über $+4^{\circ}$ steigen. Erst nach erfolgter Lösung erwärmt man auf $20-25^{\circ}$. Dann gießt man das Reaktionsgemisch auf die 5fache Menge Eis und führt die Säure in bekannter Weise über das Calciumsalz in das Natriumsalz über.

o-Diphenetidin bildet farblose, bei 117° schmelzende Blättchen oder Nadeln, die nicht unzersetzt destillieren. Sie sind unlöslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem, sehr leicht in Alkohol, Äther und Chloroform löslich. Das salzsaure Salz krystallisiert in Tafeln oder langen Nadeln, die von Wasser ziemlich leicht, von konz. Salzsäure nicht aufgenommen werden und sich mit Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, Brom, Chlorkalk) rot färben. Das neutrale Sulfat besteht aus glänzenden, in heißem Wasser löslichen Nadeln. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 241° (R. MÖHLAU, *J. pr. Ch.* [2] **19**, 383 [1879]). Das Produkt hat keine technische Bedeutung.



o-Diphenetidindisulfosäure (Agfa, D. R. P. 172106) wird wie die entsprechende Dianisidinsulfosäure gewonnen. Das Natriumsalz bildet glänzende Blättchen.

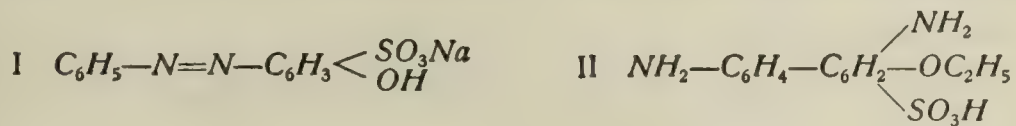


o-Äthoxybenzidin (Cassella, D. R. P. 44209; A. WEINBERG, *B.* **20**, 3176 [1887])



bildet glänzende, flache Nadelchen vom Schmelzp. $134-135^{\circ}$, schwerlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol. Das Sulfat ist in Salzsäure leicht löslich. Für die Herstellung verfährt man wie folgt.

Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf p-Phenolsulfosäure etc. erhält man in üblicher Weise das Natriumsalz der Anilinazophenol-p-sulfosäure (I). Dieses



wird durch Kochen mit Brom- oder Chloräthyl und alkoholischem Natron äthyliert. Der entstandene neue Farbstoff wird in wässriger Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert. Hierbei entsteht durch Umlagerung der intermediär gebildeten Hydrazoverbindung die Sulfosäure des Äthoxybenzidins (II) in quantitativer Ausbeute. Diese Säure krystallisiert in farblosen Nadeln, welche sowohl in Alkalien wie in Säuren leicht, in Wasser schwer löslich sind. Erhitzt man sie mit Wasser im Autoklaven auf 170° , so spaltet sich die Sulfogruppe glatt ab. Man erhält weiße Krystalle des Äthoxybenzidinsulfats, aus dem man mit Soda die Base frei macht.

Sie dient zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe (Cassella, D. R. P. 46134; Bayer, D. R. P. 56500): Diaminblau 3 R, Diaminblauschwarz E, Diaminschwarz BO, Diamingelb N.

4. Nitrobenzidine.

o-Nitrobenzidin. Je nachdem man Benzidin als Diacetylverbindung oder als Sulfat nitriert, erhält man verschiedene Nitroprodukte. Nur das auf dem letzteren Wege gewonnene Derivat, das o-Nitrobenzidin, findet als Farbstoffkomponente Verwendung. Es krystallisiert in langen, roten, der Chromsäure in Farbe und Oberflächenglanz ähnlichen Nadeln vom *Schmelzp.* 143°. Am glattesten stellt man es auf folgendem Wege dar:

Man trägt 28,2 T. Benzidinsulfat in 300 T. *konz.* Schwefelsäure ein und erwärmt die Mischung bis zur klaren Lösung auf 50–60°. Dann kühlt man auf 10–20° ab und rührt allmählich 10,1 T. Kalisalpeter ein, rührt noch einige Stunden und gießt dann in die 3fache Menge Wasser. Beim Arbeiten mit größeren Mengen ersetzt man den Salpeter zweckmäßig durch die äquivalente Menge Salpetersäure, die man mit *konz.* Schwefelsäure verdünnt. Aus der Lösung krystallisiert Nitrobenzidinsulfat $C_{12}H_{11}O_2N_3 \cdot H_2SO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ aus. Es ist in Wasser viel leichter als Benzidinsulfat und schwerer als m-Dinitrobenzidinsulfat, das in geringer Menge als Nebenprodukt entstanden ist, löslich, und ist deshalb unschwer durch Umkrystallisieren zu reinigen (E. TÄUBER, *B.* 23, 796 [1890]; *F. P.* 203468).

Kombiniert man o-Nitrobenzidin erst mit Salicylsäure, dann mit der NEVILLE-WINTHERSchen Naphtholsulfosäure, so erhält man den Wollfarbstoff Anthracenrot (*Ciba*, *D. R. P.* 72867).

Literatur: G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, 1900, Braunschweig. *G. Cohn.*

Benzil, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, krystallisiert aus Alkohol in gelben Prismen vom *Schmelzp.* 95°; *Kp* 346–348°. Zur Darstellung erwärmt man Benzoin mit der doppelten Gewichtsmenge *konz.* Salpetersäure, bis die Entwicklung von Stickstoffoxyden aufgehört hat und das Reaktionsprodukt FEHLINGSche Lösung nicht mehr reduziert. Die Ausbeute ist fast quantitativ (N. ZININ, *A.* 34, 188 [1840]).

Die Verbindung kondensiert sich mit Dialkyl-m-aminophenolen und mit Sulfosäuren aromatischer Hydrazine zu gelben und gelbroten Farbstoffen, von denen aber keiner mehr im Handel ist. *G. Cohn.*

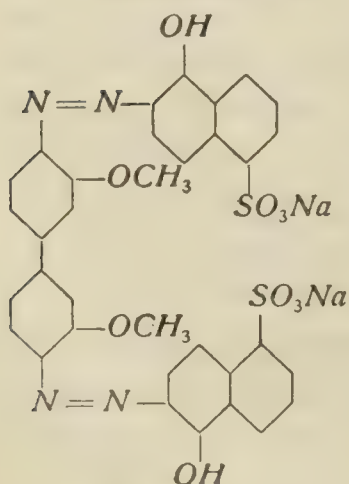
Benzin ist der ursprünglich von MITSCHERLICH dem Benzol gegebene Name, während man heute in der Technik unter Benzin flüssige, bis zu etwa 150° siedende Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe versteht, welche namentlich bei der Aufarbeitung der Erdöle, aber auch vieler Teere, besonders des Braunkohlenteers, gewonnen werden. (Näheres s. Erdöl). *Ullmann.*

Benzinoform, ein Fleckenmittel, ist Tetrachlorkohlenstoff. *Zernik.*

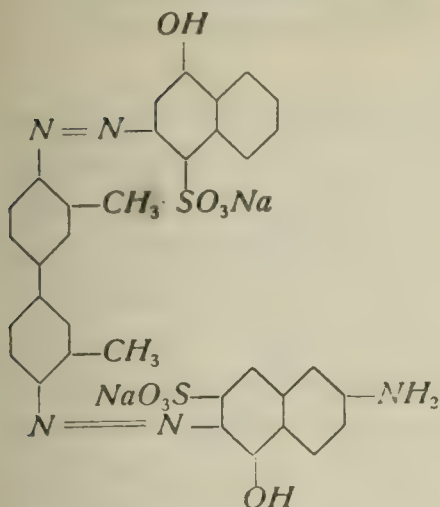
Benzinseife s. Seife.

Benzoazurin G, von DUISBERG 1885 entdeckt (*Agfa, Bayer, Griesheim, Kalle, Leonhardt, Sandoz*), = Azidinblau BA.

Benzoazurin 3 G, von DUISBERG 1885 entdeckt (*Agfa, Bayer, Kalle, Leonhardt*); substantiver Disazofarbstoff aus Dianisidin und 2 Mol. 1-Naphthol-5-sulfosäure. *D. R. P.* 38802 (*Friedländer* 1, 488). Grauschwarzes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich. Billiges, direktes Blau auf Baumwolle; dessen Echtheiten, abgesehen von der Säureechtheit, sehr gering sind. Durch Nachkupfern etwas echter.



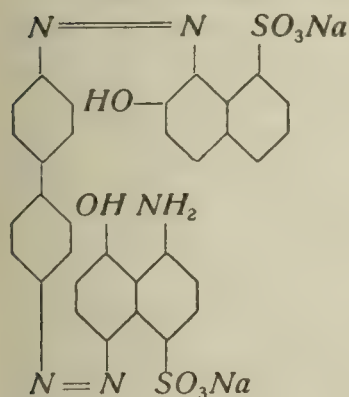
Benzoazurin 3 R, von BERNTHSEN und JULIUS 1893 entdeckt (*Bayer*), substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und je 1 *Mol.* 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure und α -Naphtholsulfosäure NW *D. R. P.* 93276 (*Friedländer* 4, 860). Braunviolett Pulver, in Alkohol wenig löslich, färbt ein direktes Violett-blau auf Baumwolle von etwas besserer Licht- und Waschechtheit als die anderen Marken. Wird auch auf der Faser diazotiert und entwickelt. *Ristenpart.*



Benzoblau BB, 3 B und BX (*Bayer*), von RUDOLPH, BAMMANN und ULRICH 1890 entdeckt, entspricht Azidinblau 2 B, 3 B und BX (Bd. II, 62).

Benzoblau 2 R (*Bayer*), von MÖLLER 1894 entdeckt, entspricht Azidinwollblau R (Bd. II, 68).

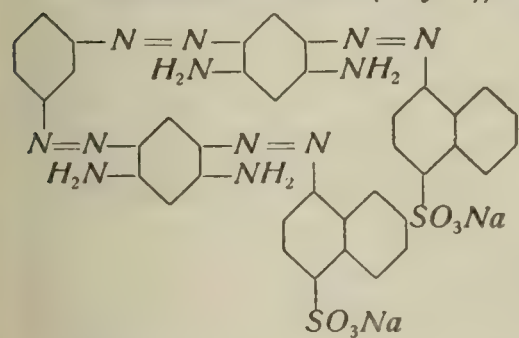
Benzoblau 4 R (*Bayer*), ist gleichfalls ein von MÖLLER 1894 aufgefundener substantiver Disazofarbstoff aus Benzidin und je 1 *Mol.* β -Naphtholsulfosäure B und Aminonaphtholsulfosäure S. Violett Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt Baumwolle gut egal, aber mäßig echt. Nur Alkali- und Säureechtheit genügen.



Auch die Marke RW, von MÖLLER entdeckt, aus Dianisidin und je 1 *Mol.* Aminonaphtholsulfosäure SS und β -Naphthol, stellt ein blaues Pulver dar von ganz ähnlichen Färb- und Echtheitseigenschaften. Sie wird durch Nachkupfern licht- und waschechter und dabei grüner. *Ristenpart.*

Benzobordeaux 6 B (*Bayer*), substantiver Azofarbstoff, färbt Baumwolle ziemlich säureecht, auch für Halbwolle und Halbseide. *Ristenpart.*

Benzobraun B (*Bayer*), 1887 von HERZBERG entdeckter substantiver Tetrakisazofarbstoff aus Bismarckbraun und 2 *Mol.* Naphthionsäure. *D. R. P.* 46804 (*Friedländer* 2, 362). Braunschwarzes Pulver, in Alkohol teilweise löslich, färbt Baumwolle im Salzbade direkt braun. Läßt sich diazotieren und entwickeln.



Die Marken BX und BR entsprechen den Baumwollbraun A und N (*Cassella*) (Bd. II, 187).

Die Marke G aus Bismarckbraun und 2 *Mol.* Sulfanilsäure hat ähnliche Eigenschaften wie B. Sie läßt sich auf der Faser mit diazotiertem Paranitranilin kuppeln. Desgleichen die Marke 2 GC, 1911, die so ein feuriges waschechtes Rotbraun ergibt, das sich mit Rongalit C weiß ätzen läßt.

Die Marke 5 R entspricht Alkalibraun (*Wülfing*) (Bd. I, 220). *Ristenpart*

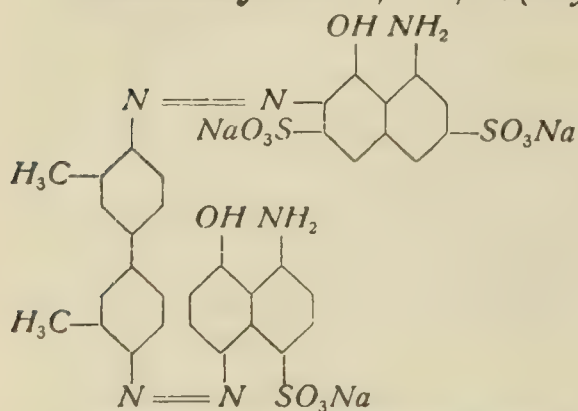
Benzobronze GC (*Bayer*), 1910, Benzidinfarbstoff, der Baumwolle im Salzbade gut egal färbt; durch Nachbehandlung mit Fluorchrom waschechter. Auch für Seide und Glanzstoff geeignet. In Halbwolle wird die Wolle heller und röter, in Halbseide die Seide heller und gelber gefärbt. Im Kattundruck läßt sich die Färbung mit Rongalit C rein weiß ätzen. *Ristenpart.*

Benzochrombraun B, BS, CR, G, 5 G, R, 3 R (*Bayer*) sind substantive Azofarbstoffe für Baumwolle. Die Färbungen lassen sich nachchromieren und nachkupfern und sind dann besonders licht- und waschecht. *Ristenpart.*

Benzochromschwarz B, G, N (*Bayer*), substantive Azofarbstoffe für waschechte Baumwollartikel; nachgechromt und nachgekupfert. *Ristenpart.*

Benzochromschwarzblau B (*Bayer*), substantiver Azofarbstoff. Gibt nachgechromt und nachgekupfert ziemlich wasch- und lichtechte Blau auf Baumwolle. Gern als Untergrund für Anilinschwarz verwendet. *Ristenpart.*

Benzocyanin B, 3 B, R (*Bayer*), 1893, substantive Disazofarbstoffe aus Tolidin bzw. Dianisidin bzw. Benzidin und je 1 Mol. H-Säure und Aminonaphtholsulfosäure S. Blaue Pulver, färben Baumwolle in neutralem oder schwach alkalischem Glaubersalzbade reinblau und sind alkali- und säureecht. Die Färbung der 3 B-Marke wird durch Nachkupfern lichtechter.



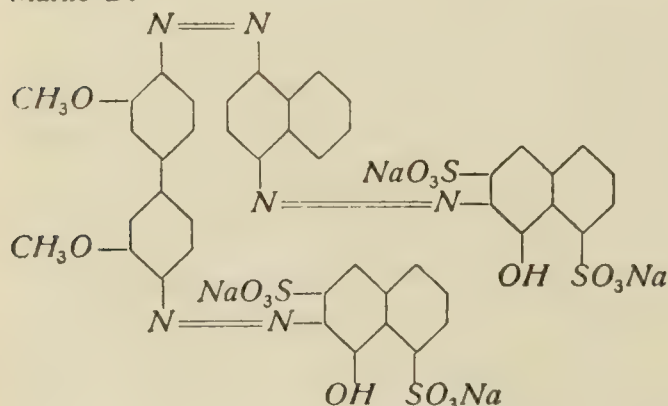
Benzodunkelbraun extra (*Bayer*), 1904, substantiver Azofarbstoff, dient für billige gut egalisierende Braun auf Baumwolle im Soda-(Glauber)salzbade, die mit Zinkstaub weiß ätzbar sind. *Ristenpart.*

Benzodunkelgrün B, G (*Bayer*), substantiver Azofarbstoff, färbt ein sattes billiges Blaugrün auf Baumwolle von der Echtheit des Benzogrüns. *Ristenpart.*

Benzoe s. Balsame Bd. II, 157.

Benzoecht-Farbstoffe sind substantive, von *Bayer* hergestellte Azofarbstoffe.

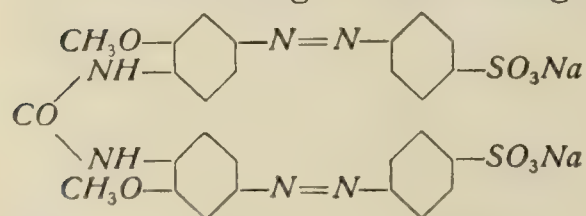
Benzoechtblau B, R, 1890 von G. SCHULTZ hergestellte substantive Trisazofarbstoffe aus Dianisidin bzw. Tolidin und 1 Mol. α -Naphthylamin, die tetrazotiert und mit je 1 Mol. 1-Naphthol-3,8-disulfosäure (E) gekuppelt werden. *D. R. P.* 57444 (*Friedländer* 3, 697). Blaue Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färben Baumwolle im Salzbade lichtecht blau. Neuere Marken sind FFL (1910) und 2 GL (1912), die auch mit Rongalit C weiß ätzbar sind. Die Marke FFL ist ein Trisazofarbstoff und wird nach folgendem Schema hergestellt:



stoff und wird nach folgendem Schema hergestellt:

Amin \rightarrow α -Naphthylamin \rightarrow Clevesäure \rightarrow J-Säure.

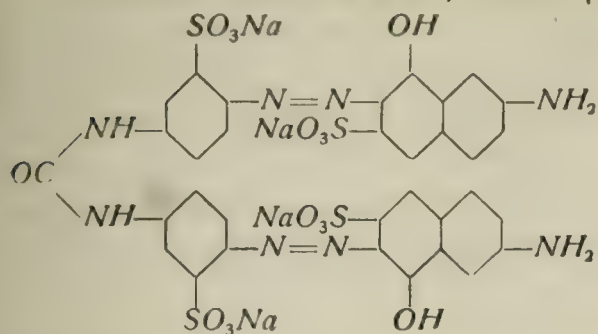
Benzoechtgelb und -orange, erhalten durch Einwirkung von Phosgen auf Aminozoverbindungen, z. B. Sulfanilsäure-azo-



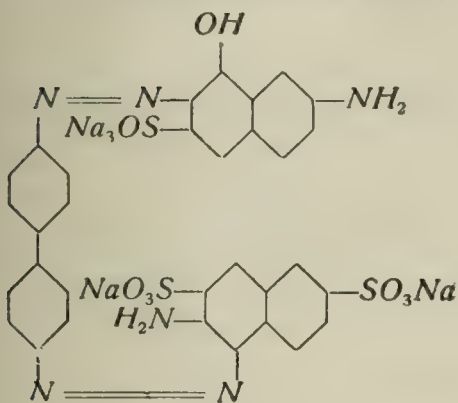
o-anisidin. *D. R. P.* 216666, 216685, 222753 (*Friedländer* 9, 372, 374). Benzoechtgelb 5 GL soll ein noch lichtechteres Gelb auf Baumwolle liefern als Baumwollgelb G.

Benzoechtorange WS, 1911, unterscheidet sich von der älteren S-Marke durch seine gute Löslichkeit. Der Ton ist ebenso klar. Es dient hauptsächlich in der Baumwollstückfärberei und läßt sich mit Rongalit C, mit Zinnsalz und mit Chlorat weiß ätzen. Des weiteren ist zu erwähnen Benzoechtgrau.

Benzoechtrosa 2 BL, 1900. primärer Disazofarbstoff aus Diaminodiphenylharnstoffdisulfosäure und 2 Mol. Amino-naphtholsulfosäure γ . *D. R. P.* 129388, 131513 (*Friedländer 6*, 967, 968). Braunrotes Pulver, färbt ein licht-, wasch- und alkaliechtes Rosa auf Baumwolle in direkter Färbung.

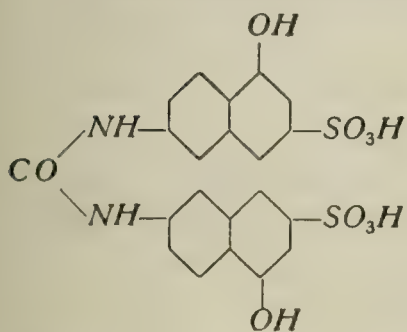


Benzoechtrot 9 BL, 1902, substantiver Disazofarbstoff aus Benzidin und je 1 Mol. 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure und 2-Naphthylamin-3, 6-disulfosäure. *D. R. P.* 190694 (*Friedländer 9*, 366). Dunkelbraunes Pulver, gibt auf Baumwolle im Soda-Glaubersalzbade ein licht-, chlor- und säureechtes Rot, wird auch für Wolle und Seide verwandt und ist mit Zinnsalz ätzbar.



Benzoechtrot FC, von L. GANS 1893 entdeckt, entspricht Azidinechtrot F (Bd. II, 64).

Benzoechtscharlach 4 BA, 8 BA, 4-8 BS, 8 BSN, 8 FB, GS, 1899, primäre Disazofarbstoffe, erhalten durch Einwirkung von zwei gleichen oder verschiedenen Diazoverbindungen auf den nach *D. R. P.* 116200 (*Friedländer 6*, 200) aus 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure und Phosgen erhaltenen nebenstehenden Harnstoff *D. R. P.* 122904, 126133 (*Friedländer 6*, 954, 956) oder auf das Kondensationsprodukt von Äthylenhaloiden bzw. Chloracetylchlorid mit 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure *D. R. P.* 126801 bzw. 128195 (*Friedländer 6*, 961 bzw. 962). Schließlich kann man auch zwei Azofarbstoffmoleküle aus Diazoverbindungen der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure durch Phosgen bzw. Schwefelkohlenstoff kondensieren. *D. R. P.* 132511 bzw. 133466 (*Friedländer 6*, 957 bzw. 958). Braun- bis ziegelrote Pulver, färben auf Baumwolle säureechte lebhaft Scharlach von mäßiger Lichtechtheit. Die Färbungen auf Wolle sind waschecht. Die Marke 8 BSN (1910) eignet sich wegen ihrer guten Löslichkeit und Egalisierungsfähigkeit für die Apparetfärberei sowie wegen ihrer Beständigkeit gegen Natronlauge für den Creponartikel und läßt sich mit Rongalit C weiß ätzen. Die Marken 8 FB (1911) und 4 FB (1912) zeichnen sich durch ihre Wasserechtheit aus.



Benzoechtschwarz, geeignet für licht- und säureechte Schwarz auf Baumwolle.

Benzoechtviolett N C (Bayer), 1889 von L. GANS aufgefunden, entspricht Azidinviolett DV (Bd. II, 67).

Ristenpart.

Benzoessäure, Acidum benzoicum, $C_6H_5 \cdot CO_2H$, verdankt den Namen ihrem Vorkommen im Benzoeharz (*Styrax benzoic.*), in dem sie bereits 1608 von BLAISE DE VIGENÈRE entdeckt wurde (s. dessen *Traité du feu et du sel*). Aber erst rund eineinhalb Jahrhunderte später (1755) lehrte SCHEELE ihre Darstellung aus dem Harz. Derselbe Forscher stellte die Säure aus Harn 1785 nach einem bereits von ROUELLE 1776 angewandten Verfahren dar.

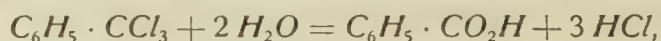
Die Zusammensetzung der Säure wurde 1832 von J. LIEBIG und FR. WÖHLER (*A.* 3, 249) in einer klassischen Arbeit festgestellt. Sie faßten sie als eine Verbindung des Radikals Benzoyl $C_6H_5 \cdot CO$ auf, während zwei Jahre später E. MITSCHERLICH (*A.* 9, 39) sie als Kohlensäurederivat des Benzols erkannte, das er durch Destillation mit Kalk aus ihr gewann.

Um das Jahr 1877 wurde Benzoessäure in großem Maßstabe aus dem Harn von Rindern und Pferden gewonnen. Die im Harn aller grasfressenden Tiere vorhandene Hippursäure

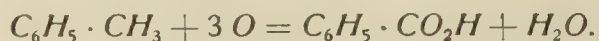


spaltet sich beim Kochen mit Säuren oder Alkalien sowie bei der Fäulnis des Harns im Glykokoll und Benzoessäure, die dann durch Behandeln mit Chlorkalk und darauffolgende Krystallisation gereinigt wurde. (A. W. HOFMANN, Wien. Weltausstellungsbericht von 1877, 3. Abt., S. 431). Das Verfahren ist längst aufgegeben worden. Dagegen wird ein geringer Teil der Handelsbenzoessäure, u. zw. die offizielle Säure, noch heute aus Benzoeharz erhalten. Zur Darstellung eignen sich nur bestimmte Harzsorten, wie Siam- und Palembangbenzoe, weil diese zimtsäurefrei sind. In ihnen ist die Säure nur zum kleinsten Teile frei, zum größten Teile als Ester von Harzalkoholen vorhanden. Deshalb erhält man eine wesentlich größere Ausbeute, wenn man dem Harz durch Digerieren mit Kalkwasser, das die Ester verseift, die Benzoessäure entzieht, als wenn man es sublimiert. In ersterem Falle entsteht geruchlose Säure, in letzterem wohlriechende, die ihren angenehmen Geruch Spuren anhaftender Stoffe (Benzoessäuremethylester, Vanillin u. a. m.) verdankt. Zur Sublimation dienen besondere Apparate, die in vielen Fabriken sehr primitiver Art sind (J. LÖWE, *J. pr. Ch.* 108, 257 [1870]).

Bei weitem die meiste Benzoessäure des Handels wird heute künstlich dargestellt. Ausgangsmaterial ist Toluol. Es wird zweckmäßig durch Chlorierung in Benzotrichlorid übergeführt, das dann verseift wird



kann aber auch direkt zur Säure oxydiert werden



Daß man aus Benzotrichlorid durch Erhitzen mit Wasser auf 140–190° Benzoesäure erhalten kann, hatte schon H. LIMPRICHT (*A.* 139, 324 [1866]) beobachtet. A. v. RAD (*Dingler* 231, 538 [1879]) nutzte das Verfahren für den Großbetrieb aus und stellte nach ihm in der Fabrik von RAD & HIRZEL in Pfersee bei Augsburg reine Benzoessäure dar. Jetzt arbeitet man nach einem Verfahren von P. SCHULTZE (*D. R. P.* 82927 und 85493), welches auf der Zersetzung von technischem Benzotrichlorid mit Kalkwasser bei Gegenwart von etwas Eisenpulver beruht. Letzteres wirkt katalytisch und beschleunigt die Zersetzung des Trichlorids, während der Kalk die freiwerdende Salzsäure bindet und dadurch einerseits gleichfalls die Reaktion erleichtert, andererseits die Zerstörung der Apparatur durch die Mineralsäure hindert. Das technische Benzotrichlorid enthält Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$. Es hat *D* 1,35 bis 1,38 (reines Trichlorid 1,38, reines Benzalchlorid 1,29). Deshalb liefert es bei der Zersetzung stets eine gewisse Menge Benzaldehyd



dessen Trennung von der Benzoessäure keine Schwierigkeiten macht. Eine weitere Beimengung des Benzotrichlorids bilden im Benzolkern chlorierte Verbindungen, die dann bei der Spaltung eine chlorhaltige Benzoessäure geben. Von einer derartigen Verunreinigung ist natürlich die durch Oxydation von Toluol gewonnene Säure frei.

Zur Ausführung des Prozesses bedient man sich einer Destillierblase. Sie wird mit 60 kg Trichlorid und 200 kg Kalkmilch, entsprechend 34 kg Kalk, beschickt. Nach Zusatz von etwa 20 g Eisenpulver erwärmt man mit indirektem Dampf auf 50°. Nach dem Abstellen des Dampfes steigt die Temperatur von selbst weiter, so daß Wasser und Benzaldehyd überzudestillieren beginnen. Man steigert nunmehr die Hitze und treibt mit direktem Dampf den gesamten Aldehyd über. Der ursprünglich dickflüssige Blaseninhalt bildet jetzt eine fast klare dünne Flüssigkeit, die man nach dem Filtrieren nur mit Salzsäure zu versetzen braucht, um die Benzoessäure auszufällen. Die Dauer der Operation beträgt 9–10 Stunden. Das Verfahren ist mit kleinen Abänderungen noch heute in den meisten Fabriken in Gebrauch.

Digiert man Benzotrichlorid mit 3 T. 95,4%iger Schwefelsäure bei 30° und gießt die Mischung, aus der Benzoessäureanhydrid auskristallisiert, in Wasser, so erhält man glatt Benzoessäure. Das Verfahren (FR. JENSSEN, *D. R. P.* 6685 [1878]) ist teurer als das vorher beschriebene und wird deshalb nicht ausgeführt.

Erwähnt sei noch, daß man auch, von unvollkommen chloriertem Toluol ausgehend, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln die Säure gewinnen kann. Schon G. LUNGE (*B.* 10, 1275 [1877]) oxydierte Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ mit verdünnter Salpetersäure zu Benzoessäure. A. JESSNITZER (*D. R. P.* 236489) kocht ein anchloriertes Toluol, bestehend aus Benzylchlorid (2 Mol.) und Benzalchlorid (1 Mol.), mit Chlorkalk (5 Mol.) und Schlammkreide (4 Mol.) und erhält fast quantitative Ausbeuten an Säure.

Die Verfahren, welche auf direkter Oxydation von Toluol beruhen, liefern, wie gesagt, chlorfreie Benzoessäure. Sie wurde auf diesem Wege zuerst von R. FITTIG (*A.* 120, 214 [1861]) mit Hilfe von Salpetersäure aus Toluol erhalten. Neuerdings hat sich H. SACHSSE (*D. R. P.* 216091) um die Vervollkommnung dieses Prozesses bemüht. Er erhitzt 1 T. Toluol mit 5 T. 17%iger Salpetersäure im Autoklaven auf 120–150°, bis der Druck nicht mehr steigt, bläst die gebildeten Stickstoffoxyde ab, reduziert geringe Mengen von nebenbei entstandenen Nitroverbindungen und erhält schließlich durch Destillation oder Sublimation chemisch reine Säure in vorzüglicher Ausbeute. Das Verfahren ist zwar gut, kann aber bezüglich der Rentabilität nicht mit dem Benzotrichloridverfahren konkurrieren, welches sich des so billigen elektrolytisch gewonnenen Chlors bedient. Aus dem gleichen Grunde ist die Verwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel, trotzdem es 90% d. Th. Ausbeute gibt, ausgeschlossen (F. ULLMANN und J. B. UZBACHIAN, *B.* 36, 1797 [1903]). Auch die Oxydation von dampfförmigem Toluol mit Chromsäure-Schwefelsäure (CHEM. FABRIK BUCKAU, Magdeburg, *D. R. P.* 261775) dürfte sich nicht billig genug durchführen lassen (Ausbeute 70–90% des verbrauchten Toluols). Als praktisch brauchbares Oxydationsmittel bleibt schließlich nur Braunstein bei Gegenwart von Schwefelsäure übrig. Je nach den Arbeitsbedingungen hat man es in der Hand, entweder Benzaldehyd oder Benzoessäure als Hauptprodukt zu erhalten. Ein Überschuß von Mangansuperoxyd liefert natürlich mehr Säure. Das Verfahren ist von BONER in der BASF 1887 aufgefunden worden (s. a. Monnet, *D. R. P.* 101221 und 107722, *F. P.* 276258; ferner BASF, *D. R. P.* 175295) und wird in großem Maßstab (F. RASCHIG, *Ch. Ztg.* 24, 446 [1900]) ausgeführt¹.

Von nebensächlicher Bedeutung sind noch folgende, jetzt nicht mehr ausgeführte Verfahren.

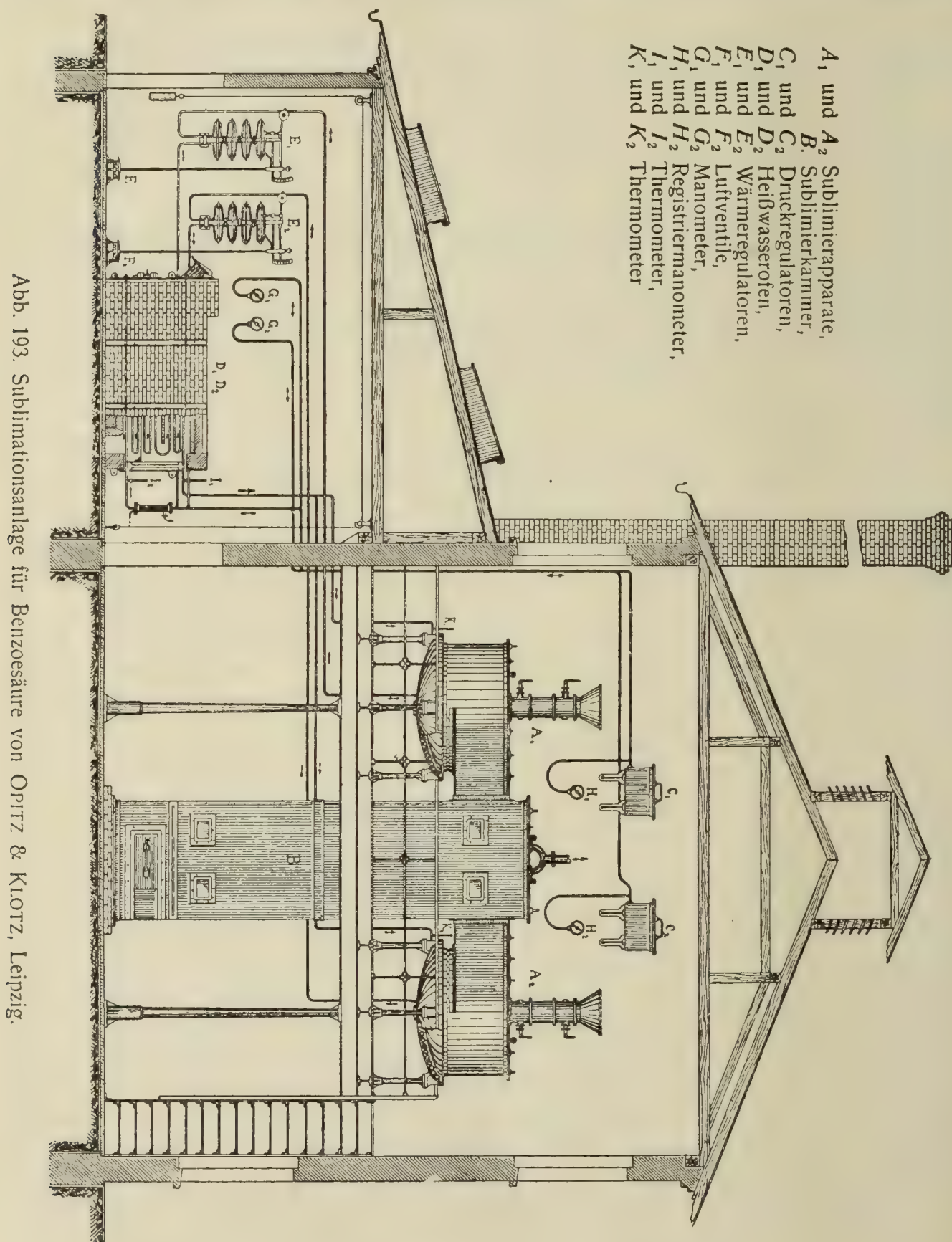
1. Die bei der Saccharinfabrikation als Nebenprodukt abfallende p-Sulfaminbenzoessäure resp. ihr Amid wird in konz. schwefelsaurer Lösung der Hydrolyse mit überhitztem Dampf unterworfen. Die abgespaltene Benzoessäure destilliert über und wird direkt oder in Sodalösung aufgefangen (C. FAHLBERG, *D. R. P.* 101682). Das Verfahren hat nur geringen technischen Wert.

2. Die bei 160–230° siedende Fraktion des Leicht- und Mittelöls des Teers enthält Benzonitril, das bei der Verseifung Benzoessäure liefert. Man entzieht der Fraktion Phenole durch Waschen mit kalter, verdünnter Natronlauge und erhitzt dann mit überschüssiger konz. Lauge (*D* 1,4) bis zur Vollendung der Reaktion. Die Benzoessäure wird mit Mineralsäure in Freiheit gesetzt (AKT.-GES. FÜR

¹ Es kann auch zur Gewinnung von o-Nitrobenzoessäure dienen (BASF, *D. R. P.* 179589).

TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE, Berlin, *D. R. P.* 109122). Das Verfahren wurde eine Zeit lang von der TEERPRODUKTEN- UND DACHPAPPENFABRIK JULIUS RÜTGERS in Angern bei Wien praktisch ausgeführt (G. GOLDSCHMIDT, *M.* 28, 1091 [1907]).

3. Erhitzt man Nitronaphthalin oder Nitronaphthole mit Alkalilaugen oder mit Alkalien und mit Kochsalz auf höhere Temperatur, ev. unter Druck, so entsteht neben Phthalsäure Benzoesäure



A₁ und A₂ Sublimierapparate,
B. Sublimierkammer,
C₁ und C₂ Druckregulatoren,
D₁ und D₂ Heißwasserofen,
E₁ und E₂ Wärmeregulatoren,
F₁ und F₂ Luftventile,
G₁ und G₂ Manometer,
H₁ und H₂ Registriermanometer,
I₁ und I₂ Thermometer,
K₁ und K₂ Thermometer

Abb. 193. Sublimationsanlage für Benzoesäure von OPITZ & KLOTZ, Leipzig.

(BASLER CHEM. FABRIK, *D. R. P.* 136410), desgleichen, wenn man Naphthole mit schmelzenden Alkalien (Alkalilaugen) und oxydierend wirkenden Metalloxyden bei mindestens 200° behandelt (*D. R. P.* 138790, 139956). Ebenso verhalten sich viele andere Naphthalinderivate (*D. R. P.* 140999). Der Prozeß ist nie ausgeführt worden. Daß man Phthalsäure durch Erhitzen mit Kalk in Benzoesäure überführen kann, ist altbekannt. Die Reaktion wurde schon 1865 in der Fabrik von LAURENT und CASTRELAZ (Paris) technisch verwertet (*Dingler* 175, 455)

Die auf dem einen oder anderen Wege erhaltene Säure wird schließlich durch Umkrystallisieren aus Wasser oder zumeist durch Sublimation rein erhalten. Will man völlig farblose, von brenzlichen Produkten freie Ware gewinnen, so bedient man sich zweckmäßig der von A. HEMPEL eingeführten Sublimierblasen (System FREDERKING, s. Abb. 193), welche jede Feuersgefahr ausschließen.

Benzoessäure bildet monokline glänzende Nadeln oder Blätter. *Schmelzpt.* 121,4°; *Kp* 249,2°; *D* 1,292. 1000 T. Wasser lösen bei 4,5° 1,823 T. Säure, bei 10° 2,068 T., bei 17,5° 2,684 T., bei 31° 4,247 T., bei 75° 21,931 T. Die Verbindung löst sich in 2 T. Alkohol, 3 T. Äther, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie sublimiert schon bei 100° und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Die Dämpfe riechen eigentümlich und reizen zum Niesen und Husten. Beim Glühen mit Kalk zerfällt die Säure in Kohlensäure und Benzol. Einen Chlorgehalt kann man durch die bekannte Kupferdrahtreaktion erkennen.

Benzoessäure wirkt gärungs- und fäulniswidrig und temperaturherabsetzend (V. GERLACH, Physiologische Wirkungen der Benzoessäure und des benzoesauren Natrons, Wiesbaden, H. Stadt). Ihre medizinische Anwendung ist sehr geringfügig. In beträchtlichen Mengen dient sie zur Konservierung von Nahrungsmitteln (Hackfleisch, Margarine, Bier, süßen Früchten). Doch ist diese Verwendung in manchen Ländern untersagt (B. K. LEHMANN, *Ch. Ztg.* 32, 949, 952 [1908]; V. VIETINGHOFF-SCHEEL, *Ch. Ztg.* 33, 181 [1909]). Ferner verwendet man sie zum Parfümieren teurerer Zigaretten und Zigarren. Die technische Chemie verbraucht Benzoessäure zur Herstellung von Anilinblau, Anthrachinonfarbstoffen, Salzen, Estern, von Benzoylchlorid und -anhydrid etc.

Die Salze der Benzoessäure mit Alkalien sind in Wasser leicht löslich. Das Natriumsalz, $C_6H_5 \cdot CO_2Na + H_2O$, wird durch Neutralisation einer Sodalösung mit der Säure, die in schwachem Überschuß vorhanden sein soll, gewonnen oder im großen durch Zusammenschaukeln von Benzoessäure mit der berechneten Menge gepulverten Ätznatrons. Es bildet ein weißes Pulver oder körnige Massen, löslich in 1,8 T. Wasser oder in 45 T. Alkohol. Die Lösung reagiert neutral oder schwach sauer und hat süßlich adstringierenden Geschmack. Mit Eisenchlorid gibt sie einen rotbraunen Niederschlag von Ferribenzoat. Das Salz dient in kolossalen Mengen als Konservierungsmittel. Das Lithiumsalz, $C_6H_5 \cdot CO_2Li$, in üblicher Weise erhalten, bildet ein weißes, luftbeständiges Pulver oder dünne glänzende Schüppchen, löslich in 3 T. kaltem, 2 T. heißem Wasser und in 10 T. Alkohol von 90 %. Anwendung bei Gicht. Magnesiumbenzoat, $(C_6H_5CO_2)_2Mg + 3 H_2O$, weißes, krystallinisches Pulver, löslich in 20 T. Wasser von 15°, leicht löslich in kochendem Wasser, ferner in 20 T. 90 % igem Alkohol. *Schmelzpt.* ca. 200°. Anwendung in der Heilkunde. Die Schwermetallsalze der Benzoessäure sind nicht oder sehr schwer lösliche Niederschläge.

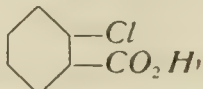
Benzoylchlorid, $C_6H_5 \cdot COCl$, ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, eigentümlich stechend riechende und zu Tränen reizende Flüssigkeit. *Schmelzpt.* -1°; *Kp.* 198°; *D* 1,2122. Man stellt die Verbindung aus Benzoessäure durch Einwirkung von Sulfurylchlorid, aus dem Natriumsalz durch Behandlung mit schwefliger Säure und Chlor (M. L. B., D. R. P. 210805) oder chlorsulfonsaurem Natrium her (BASF, D. R. P. 146690). Das Handelsprodukt ist häufig durch Chlorbenzoylchlorid verunreinigt (V. MEYER, B. 24, 4251 [1891]). Das Halogen ist im Benzoylchlorid sehr reaktionsfähig. Diese Eigenschaft ermöglicht die Verwendung der Substanz zur Einführung der Benzoylgruppe in Alkohole, Phenole und Amine (C. SCHOTTEN, B. 17,

2545 [1884]; **23**, 3430 [1890]; E. BAUMANN, *B.* **19**, 3218 [1886]), zu deren Nachweis und Charakterisierung vielfach Benzoylderivate dienen.

Benzoessäureanhydrid, $(C_6H_5 \cdot CO)_2O$, bildet farblose Krystalle vom *Schmelzpt.* 42° , *Kp* über 400° , die durch Zersetzung von Benzotrichlorid mittels konz. Schwefelsäure erhalten werden können, zweckmäßiger aber durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf ein Gemisch von Natrium- und Calciumbenzoat (VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE, *D. R. P.* 161882) dargestellt werden.

Benzoessäuremethylester, Niobeöl, $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, bildet eine farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit. *Kp* $198,6^\circ$; *D* $1\frac{1}{2}$ 1,0942. Die Verbindung wird durch Kochen der Säure (50 T.) mit Methylalkohol (120 Vol.-T.) bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (6 Vol.-T.) hergestellt. Ausbeute fast theoretisch. Sie dient zu Parfümeriezwecken.

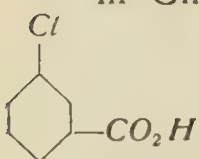
Chlorbenzoessäuren.

o-Chlorbenzoessäure, , krystallisiert in großen Nadeln vom *Schmelzpt.* 140° , *Kp* 287° . 1 T. löst sich in 881 T. Wasser von 0° . Zur Darstellung (C. GRAEBE, *A.* **276**, 54 [1893]) kocht man 20 T. o-Chlortoluol mit 450–500 T. Wasser und 30 T. Permanganat $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflußkühler, nach weiterem Zusatz von 15 T. Permanganat noch $1-1\frac{1}{2}$ Stunden und schließlich mit derselben Menge die gleiche Zeit. Durch Zusatz von etwas Alkohol entfärbt man die Lösung, treibt unverändertes Chlortoluol (ca. $\frac{1}{5}$) über, dampft das Filtrat ein und fällt es mit 30–35 Vol.-T. Salzsäure. Ausbeute 85–88 % des verbrauchten Chlortoluols. Das Verfahren hat sich durchaus bewährt.

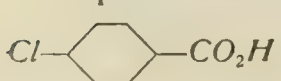
Bei der Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd gewinnt man die Säure als Nebenprodukt. Schlechte Resultate liefert die direkte Chlorierung der Benzoessäure in alkalischer Lösung bei niedriger Temperatur (W. LOSSEN, *D. R. P.* 146174). Hierbei entstehen viel p- und wenig m-Chlorbenzoessäure nebenher, deren Abtrennung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Ein neueres Verfahren von M. L. B. (*D. R. P.* 229873) geht von o-Cyanbenzylsulfochlorid aus, das bei $150-160^\circ$ durch Chlor in o-Chlorbenzotrichlorid übergeführt wird. Aus letzterem entsteht in bekannter Reaktion die Säure. Auch dieser Prozeß wird im großen nicht ausgeführt.

Das Halogen haftet in der Chlorbenzoessäure relativ lose und läßt sich leicht – bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator – mit Phenolen, Aminen, Thiophenolen, Alkalisulphhydraten, Sulfinsäuren, Glykokoll etc. umsetzen. Diese von F. ULLMANN sehr genau erforschte Reaktion hat bislang noch keine technische Verwertung gefunden (*B.* **36**, 2283 [1903]; **37**, 853, 4526 [1904]; **38**, 732, 2111 [1905]; *A.* **355**, 312 [1907]; Cassella, *D. R. P.* 189200; M. L. B., *D. R. P.* 125456, 142506, 142507, 145604).

m-Chlorbenzoessäure bildet kleine Prismen vom *Schmelzpt.* 158° . Sie entsteht aus m-Chlortoluol durch Oxydation, aus m-Aminbenzoessäure mittels der SANDMEYERSchen Reaktion und wird technisch nicht angewandt.



p-Chlorbenzoessäure, monokline Tafeln und Prismen (aus Alkohol-Äther).

 *Schmelzpt.* 243° . Darstellung aus p-Chlortoluol durch Oxydation mit Permanganat (H. M. ULLMANN, *Am.* **16**, 583 [1894]). Ohne technischen Wert.

Nitrobenzoessäuren.

Bei der Nitrierung der Benzoessäure entstehen alle 3 Mononitroderivate nebeneinander, die m-Verbindung in weitaus überwiegender Menge, die p-Verbindung nur spärlich. A. F. HOLLEMAN (*Z. phys. Ch.* **31**, 79 [1899]) hat den Vorgang des Nitrierungsprozesses sehr genau untersucht.

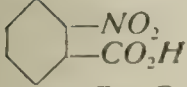
Bei -30° entstehen 14,4 % o-, 85 % m-, 0,6 % p-Säure

„ 0° „ 18,5 % „ 80,2 % „ 1,3 % „

„ $+30^{\circ}$ „ 22,3 % „ 76,5 % „ 1,2 % „

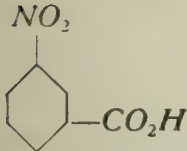
Man sieht, daß die Ausbeute an o-Säure erheblich mit der Temperatur steigt, während die an p-Verbindung stets unbedeutend ist. Aber nur die Isolierung der in größter Menge gebildeten m-Nitrobenzoessäure gelingt leicht.

o-Nitrobenzoessäure bildet trikline Nadeln (aus Wasser) vom *Schmelzp.* 144°

 (147°), charakterisiert durch intensiv süßen Geschmack. 100 T. Wasser lösen bei 15° 625 T.

Zur Darstellung kann man o-Nitrotoluol oder o-Nitrobenzylchlorid mit Permanganatlösung oxydieren (P. MONNET, F. REVERDIN und E. NOELTING, *B.* 12, 443 [1879]; E. NÖLTING, *B.* 17, 385 [1884]; F. ULLMANN und J. B. UZBACHIAN, *B.* 36, 1799 [1903]). Besser benutzt man aber Braunstein als Oxydationsmittel bei Gegenwart von Schwefelsäure (BASF, *D. R. P.* 179589). Diese Oxydation verläuft befriedigend, wenn man bei einer über 100° liegenden Temperatur arbeitet, und führt je nach der Konzentration der verwendeten Säure entweder zur o-Nitrobenzoessäure oder zum o-Nitrobenzaldehyd. Auf 100 T. Nitrotoluol nimmt man 1000 T. Schwefelsäure ($50-60^{\circ}$ B \acute{e} .) und 200 T. feingepulverten Braunstein. Man rührt im Druckkessel 2–3 Stunden bei $135-145^{\circ}$. Der Druck soll 10 *Atm.* nicht überschreiten. Dem Reaktionsgemisch wird die organische Säure durch Sodalösung entzogen. Sie findet keine technische Verwendung, da man ihr vielgebrauchtes Reduktionsprodukt, die Anthranilsäure, aus anderen Ausgangsmaterialien billiger herstellt.

m-Nitrobenzoessäure bildet Blättchen (aus Wasser) oder monokline Tafeln


 (aus verdünntem Alkohol) *Schmelzp.* $140-141^{\circ}$; D_4 1,494. 100 T. Wasser lösen bei 15° 0,238 T.

In ein inniges Gemisch von 100 T. entwässerter, gepulverter Benzoessäure und 200 T. fein zerriebenem Kaliumnitrat trägt man allmählich unter fortwährendem Rühren 300 T. Schwefelsäuremonohydrat ein. Die Nitrierung erfolgt unter ziemlich starker Erwärmung. Sie wird durch vorsichtiges, gelindes Erhitzen auf dem Sandbade zu Ende geführt. Die gebildeten Nitrobenzoessäuren scheiden sich als ölige Schicht ab, die beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt. Er wird zur Entfernung anhaftender Verunreinigungen mehrmals mit wenig Wasser umgeschmolzen und dann mit Soda in Lösung gebracht. Beim Eindampfen der Flüssigkeit scheidet sich das schön krystallisierende Natriumsalz der m-Verbindung zuerst ab. Es wird durch Umkrystallisieren gereinigt und dann durch Salzsäure zerlegt. In den Laugen bleiben die Natriumsalze der o- und p-Säure gelöst (H. HÜBNER, *A.* 222, 72 [1884]; cf. L. LIEBERMANN, *B.* 10, 862 [1877]). Das Verfahren ist wegen der Trennung der isomeren Säuren mühsam.

Da die Nitrierung des Benzaldehyds fast ausschließlich das m-Derivat liefert, so schlägt die BASF vor, diesen als Ausgangsmaterial zu benutzen. Man oxydiert alsdann mit Natriumhypochloritlösung (*D. R. P.* 211959). Zu 151 T. Aldehyd fügt man eine Hypochloritlösung, welche 71 T. wirksames Chlor und 40 T. Natriumhydroxyd enthält, langsam unter Umrühren und zeitweiser Kühlung hinzu. Zuletzt erwärmt man noch einige Zeit, bis alles Oxydationsmittel aufgebraucht ist. Beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz der Säure aus. Den im Filtrat gelöst gebliebenen Rest gewinnt man durch Ansäuern.

Die Verbindung dient zur Herstellung von m-Aminobenzoessäure.

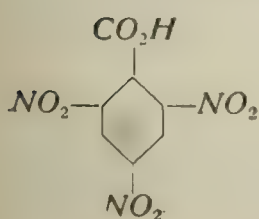
p-Nitrobenzoessäure, Blättchen aus Wasser. *Schmelzp.* 238° . 100 T. Wasser

 lösen bei 15° 0,0213 T.

Kocht man 50 T. p-Nitrotoluol mit 250 T. Chromsäure, 110 T. Schwefelsäure und 450 T. Wasser 18 Stunden am Rückflußkühler, so erhält man eine fast rein weiße p-Nitrobenzoessäure (A. SCHLOSSER und ZD. H. SKRAUP, *M.* 2, 519 [1881]). Auch mit Permanganatlösung ($2\frac{1}{2}$ Mol., Lösung 1:40) erzielt man sehr gute Ausbeuten. Cf. auch *D. R. P.* 117129 von Boehringer, die Nitrotoluol elektrolytisch oxydieren.

Die Verbindung wird zur Darstellung von p-Aminobenzoessäure gebraucht.

1, 2, 4, 6-Trinitrobenzoessäure bildet nadelförmige Krystalle, die bei 210° unter glatter Abspaltung von Kohlensäure schmelzen.



Ausgangsmaterial ist Trinitrotoluol. Man erhitzt 100 T. desselben mit einem Gemisch von 500 T. starker Salpetersäure und 1000 T. starker Schwefelsäure unter Rückflußkühlung auf $150-200^{\circ}$, bis eine Substanzprobe sich in verdünnter Sodalösung blank löst (*Griesheim*, *D. R. P.* 77559). Da dieses Verfahren einen großen Säureüberschuß, viel Zeit und eine umfangreiche Apparatur erfordert, so zieht G. LÜTTGEN (*D. R. P.* 226225) es vor, die Oxydation in salpetersaurer Lösung

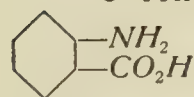
mit Kaliumchlorat vorzunehmen. Er erwärmt 25 kg Trinitrotoluol mit 75 kg Salpetersäure (48° Bé.) auf 90–95° und trägt allmählich 50 kg Kaliumchlorat unter kräftigem Rühren ein. Die Reaktion erfolgt sofort unter Wärmeentwicklung. Die Temperatur kann zwischen 100–120° schwanken. Die entstandene Säure ist sehr rein. Außerordentlich glatt verläuft die Oxydation auch in schwefelsaurer Lösung mittels Chromsäure (Griesheim, D. R. P. 127325).

Die Säure geht beim Kochen mit Wasser glatt in Trinitrobenzol über, das eine Zeit lang technisches Interesse hatte.

Aminobenzoessäuren.

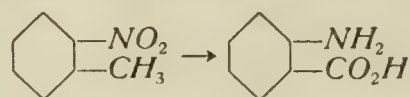
Von diesen hat die o-Verbindung, die Anthranilsäure, die größte technische Bedeutung erlangt, weil sie zur Herstellung von künstlichem Indigo dient.

o-Aminobenzoessäure, Anthranilsäure bildet Blättchen oder trimetrische Krystalle vom Schmelzp. 144–145°, sublimierbar. 100 T. Wasser lösen bei 13,8° 0,35 T., 100 T. 90% iger Alkohol bei 9,6° 10,7 T. Sehr charakteristisch für die Verbindung ist ihr süßer Geschmack und die blaue Fluoreszenz ihrer Lösungen. Bei der Destillation zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin.

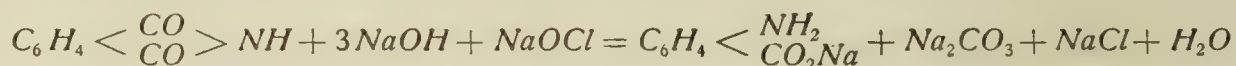


Krystalle vom Schmelzp. 144–145°, sublimierbar. 100 T. Wasser lösen bei 13,8° 0,35 T., 100 T. 90% iger Alkohol bei 9,6° 10,7 T. Sehr charakteristisch für die Verbindung ist ihr süßer Geschmack und die blaue Fluoreszenz ihrer Lösungen. Bei der Destillation zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin.

Anthranilsäure entsteht durch intermolekulare Umlagerung aus o-Nitrotoluol,

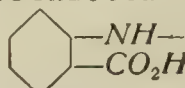


wenn man dieses mit Alkalien behandelt. Leider sind alle Bemühungen, die interessante Reaktion quantitativ zu gestalten, ergebnislos geblieben (L. PREUSS und A. BINZ, Z. angew. Ch. 13, 385 [1900]; BASF, D. R. P. 114839). Von zahlreichen Darstellungsverfahren hat sich nur eines praktisch als genügend rentabel erwiesen. Dieses beruht auf dem Abbau des aus Naphthalin billigst zu gewinnenden Phthalimids nach der HOFMANNschen Reaktion. Behandelt man das Imid bei Gegenwart von überschüssigem Alkali mit unterchlorigsaurem Alkali, so unterliegt es einer Zersetzung, die nach folgender Gleichung verläuft:



(BASF, D. R. P. 55988). Als Zwischenprodukt entsteht zunächst phthalaminsäures Natrium $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH_2 \\ CO_2Na \end{smallmatrix}$, zu dessen Bildung 1 Mol. Ätznatron verbraucht wird. Will man gute Ausbeuten erzielen, so muß man darauf achten, daß das Mengenverhältnis des unterchlorigsauren Natriums zum Phthalimid genau der angegebenen Gleichung entspricht, während die vorhandene Alkalimenge mindestens der theoretischen gleichkommen soll. Man übergießt 1 T. feingepulvertes Phthalimid mit einer abgekühlten Lösung von 2 T. Natriumhydroxyd in 7 T. Wasser und läßt die Lösung 1 Stunde stehen, damit die Umwandlung des Imids in Phthalaminsäure vollständig wird. Zu der klaren Flüssigkeit läßt man unter Rühren 10 T. einer Hypochloritlösung von 5,06% NaOCl hinzulaufen. Die Temperatur steigt hierbei auf 50–60°. Dann erwärmt man einige Minuten auf 80°. Nach dem Abkühlen neutralisiert man annähernd mit Salz- oder Schwefelsäure und scheidet durch Zusatz von Essigsäure den größten Teil der Anthranilsäure ab. Den in Lösung gebliebenen Rest fällt man mit Kupfersulfat als unlösliches Kupfersalz aus.

Andere Darstellungsverfahren haben nur theoretisches Interesse. So dient Phthalylhydroxylamin als Ausgangsmaterial (D. R. P. 130301, 130302, 136788), Phthalylchlorimid (D. R. P. 133950), Sulfoanthranilsäure (D. R. P. 129165, 146716), o-Chlorbenzoessäure (D. R. P. 145604). Nur

die Oxydation des o-Acettoluids zu Acetylanthranilsäure , die mit Salzsäure

verseift wird, kommt noch für die Praxis in Betracht. Man oxydiert mit Permanganatlösung. Wenn man durch Zusatz von Kaliumchlorid die vorzeitige Verseifung des Acettoluids hindert, so

erzielt man 80–85% der theoretischen Ausbeute (GOLDENBERG, GEROMONT & CO., *D. R. P.*, 119462). Noch besser wirkt ein Zusatz von Magnesiumsulfat (*BASF*, *D. R. P.* 94629). Auf 5 kg o-Acettoluid braucht man 10,33 kg krystallisiertes Magnesiumsulfat, 600 l Wasser und 14,6 kg Kaliumpermanganat. Die Anfangstemperatur soll 75–80° betragen, dann auf 85° steigen und 1½ Stunden auf dieser Höhe gehalten werden. Die Isolierung der Acetylanthranilsäure und ihre Verseifung erfolgt in bekannter Weise.

Anthranilsäure dient zur Herstellung von künstlichem Indigo und Azofarbstoffen, ferner von Thiosalicylsäure und Anthranilsäuremethylester. Dieser bildet flächenreiche Krystalle vom *Schmelzp.* 24,5°; *Kp*₁₅ 135,5°; *D*₁₅ 1,168. Der Ester ist mit Wasserdampf flüchtig, leicht löslich in Alkohol, Äther, verdünnten Mineralsäuren, ziemlich in Wasser. Die alkoholische und ätherische Lösung fluoresciert prachtvoll blau. Das in Nadeln krystallisierende Chlorhydrat zersetzt sich bei 178°. Anthranilsäuremethylester kommt im Neroli- und Jasminblütenöl vor (E. und H. ERDMANN, *B.* 32, 1213 [1899]; H. WALBAUM, *J. pr. Ch.* [2] 59, 350 [1899]), wird aus Anthranilsäure durch Veresterung mittels methylalkoholischer Salzsäure leicht erhalten und seines orangenblütenähnlichen Geruches wegen in der Parfümerie verwandt (*D. R. P.* 110386). Gleiche Anwendung findet Methylantranil-

säuremethylester, der im Mandarinenöl vorkommt (H. WALBAUM, *J. pr. Ch.* [2] 62, 136 [1900]). *Schmelzp.* 18,5–19,5°; *Kp*₁₅ 130–131°; *D*₁₅ 1,120. Der Geruch ist schwächer als der des Anthranilsäureesters. Man erhält den Ester in bekannter Weise aus Methylantranilsäure, die mittels Dimethylsulfats aus Anthranilsäure gewonnen wird (W. WILLSTÄTTER und W. KAHN, *B.* 37, 408 [1904]; J. HOUBEN und W. BRASSERT, *B.* 39, 3233 [1906]).

m-Aminobenzoessäure (B. W. GERLAND, *A.* 91, 188 [1854]). Krystallwarzen vom *Schmelzp.* 174°; *D*₄ 1,5105; 100 T. Wasser lösen bei 13,6° 0,569 T., 100 T. 90% iger Alkohol bei 9,4° 2,2 T. Die Verbindung ist leicht löslich in kochendem Wasser und sublimiert z. T. unzersetzt. Sie wird aus m-Nitrobenzoessäure durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure erhalten und dient zur Herstellung von Azofarbstoffen.

p-Aminobenzoessäure bildet Krystallbüschel vom *Schmelzp.* 186–187°. 100 T. Wasser lösen bei 12,8° 0,34 T., 100 T. 90% iger Alkohol bei 9,6° 11,3 T. Man kann die Verbindung durch Reduktion von p-Nitrobenzoessäure gewinnen; praktischer ist es aber, Acet-p-toluid mit Permanganat zu p-Acetylaminobenzoessäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}_2\text{H}$, (*Schmelzp.* 256,5°) zu oxydieren und aus der in quantitativer Ausbeute entstehenden Säure durch Behandlung mit kochender Salzsäure die Acetylgruppe abzuspalten (A. KAISER, *B.* 18, 2942 [1885]; F. ULLMANN und J. B. UZBACHIAN, *B.* 36, 1801 [1903]).

p-Aminobenzoessäure dient zur Herstellung von Azofarbstoffen und mehreren Estern, die in der Medizin als Anaesthetica Verwendung finden. Bekannt ist namentlich der Äthylester („Anästhesin“, s. d. Bd. I, 432).

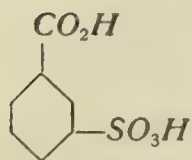
Sulfobenzoessäuren.

Von den Sulfoderivaten der Benzoessäure hat nur die m-Verbindung eine gewisse Bedeutung. Die o-Verbindung war eine Zeit lang Gegenstand vieler Untersuchungen, weil sie zur Herstellung von Saccharin dienen kann.

o-Sulfobenzoessäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})(\text{SO}_3\text{H})$ + 3 H₂O bildet große trimetrische Krystalle, die bei 68–69°, wasserfrei bei 134° schmelzen, löslich in 2 T. kaltem Wasser, sehr schwer in Äthylalkohol. Die Kalischmelze liefert glatt Salicylsäure.

Die Säure entsteht durch Oxydation der o-Toluolsulfosäure (C. BÖTTINGER *B.* 8, 375 [1875; I. REMSEN, *A.* 178, 293 [1875]) und ihres Amids (C. FAHLBERG und I. REMSEN, *B.* 12, 469 [1879]), aus Anthranilsäure durch Behandlung ihrer Diazoverbindung mit schwefliger Säure (F. H. S. MÜLLER und F. WIESINGER, *B.* 12, 1349 [1879]), aus Thiosalicylsäure durch Oxydation mit Salpetersäure (M. L. B., *D. R. P.* 69073). Die Überführung der Sulfobenzoessäure in Saccharin ist leicht ausführbar, aber ohne praktisches Interesse.

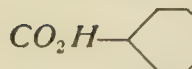
m-Sulfobenzoessäure (H. OFFERMANN, *A.* 280, 5 [1894]) ist das Hauptprodukt bei der Sulfurierung der Benzoessäure.



1 T. wird mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) vorsichtig erwärmt. Die Benzoessäure löst sich bei 40–50° auf. Die Mischung färbt sich unter Entwicklung von etwas schwefliger Säure dunkel. Man erhitzt so lange auf 40°, bis eine Probe in kaltem Wasser völlig löslich ist, gießt dann in 4 T. Eiswasser und filtriert die Flüssigkeit in 10 T. kochende konz. Kochsalzlösung, die noch 0,3 T. festes NaCl enthält, hinein. Beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz der Sulfobenzoessäure in weißen Nadeln aus (Ausbeute über 90%).

Es dient zur Herstellung von m-Oxybenzoessäure.

p-Sulfobenzoessäure bildet Nadeln vom Schmelzp. ca. 200° (Zers.). Sie entsteht durch Oxydation von p-Toluolsulfosäure (I. REMSEN, *A.* 178, 284, [1874]) und kann zur Gewinnung von Benzoessäure dienen.



Oxybenzoessäuren.

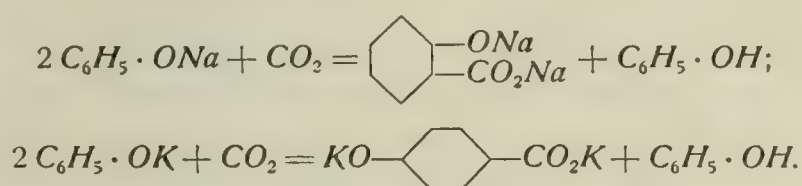
1. Von den Oxybenzoessäuren ist die Salicylsäure von überragender Wichtigkeit. Salicylsäure, acidum salicylicum, o-Oxybenzoessäure, wurde 1838 von R. PIRIA (*A. ch.* [2] 69, 298; *A.* 30, 151 [1839]; 93, 262 [1855]), der sie durch Einwirkung von Kali auf Salicylaldehyd herstellte und ihr den Namen gab, entdeckt. Ihr Methylester bildet, wie A. CAHOURS 1843 feststellte, den wesentlichen Bestandteil des Wintergrünöls (aus *Gaultheria procumbens*) und diente bis zum Jahre 1874 fast ausschließlich zur Gewinnung der Säure, indem er mit Kalilauge verseift wurde (*A. CAHOURS*, *A. ch.* [3] 10, 327 [1844]; *A.* 48, 61 [1844]). B. W. GERLAND erhielt 1852 Salicylsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranilsäure (*Chem. Soc. Quaterly* 5, 133; *J.* 1852, 493). Aber erst H. KOLBE (*A.* 86, 148 [1853]) erkannte ihre Zusammensetzung als Oxysäure, nachdem er ihren leichten Zerfall in Kohlensäure und Phenol beobachtet hatte. Aus eben diesen Spaltprodukten gelang demselben Forscher die berühmte Synthese der Säure im Jahre 1859 (*A.* 113, 125 [1860]; 115, 201 [1860]). Er leitete Kohlendioxyd in Phenol ein, während er es gleichzeitig mit Natriummetall behandelte. Durch weitere Ausarbeitung des Prozesses gelangte er zu dem ersten technisch brauchbaren Verfahren (*J. pr. Ch.* [2] 10, 89 [1874]), das er, seine große Bedeutung richtig einschätzend, in den meisten Kulturstaaten zum Patent anmeldete (*D. R. P.* 426 [1877]). Es beruht auf der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Phenolalkali bei hoher Temperatur. Seit 1874 befand sich synthetische Salicylsäure nach dem KOLBESchen Verfahren, von Heyden fabriziert, im Handel¹. R. SCHMITT (*D. R. P.* 29939, übertragen an Heyden) und R. SEIFERT (s. Heyden, *D. R. P.* 38742) verbesserten das Verfahren derart, daß es noch heute ausschließlich zur Gewinnung der Säure dient. Ersterer leitete in

¹ Über die patentrechtliche Seite vgl. E. SCHERING und J. F. HOLTZ, Der Rechtsstreit in der Patentangelegenheit zwischen SCHERING und dem Prof. Dr. H. KOLBE. Ein Beitrag zur Patentfrage. Berlin 1876. Polytech. Buchhandlung (A. Seidel).

Zur Streitfrage über das KOLBESche Salicylsäurepatent. – Weitere Mitteilungen zur Streitfrage über das KOLBESche Salicylsäurepatent. F. v. HEYDEN, Dresden 1877. R. v. Jahns Verlag.

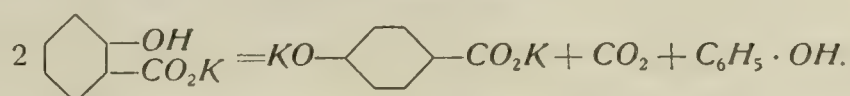
scharf getrocknetes Phenolnatrium in einem Autoklaven unter Kühlung Kohlendioxyd ein und erhitzte dann auf 120–140°, letzterer vereinigte die beiden Operationen, indem er das Phenolnatrium direkt unter Druck mit Kohlendioxyd bei 120–145° behandelte. Weiteres über die Geschichte der Verbindung s. Jahresber. für chem. Technol. 1874; *J. pr. Ch.* [2] **10**, 89 (1874); *B.* **8**, 1366 (1875). Den Bemühungen KOLBES und seiner Schüler (namentlich E. v. MEYERS) gelang es, der neuen Industrie zahlreiche Absatzgebiete zu eröffnen.

Es ist notwendig, mit einigen Worten die Theorie der Salicylsäurebildung zu erläutern. Nach dem alten KOLBESchen Verfahren erhitzt man Phenol mit trockenen Ätzalkalien und erhält Phenolnatrium resp. Phenolkalium. Ersteres geht, wenn man es bei 183–200° mit trockenem Kohlendioxyd behandelt, in salicylsaures Natrium, letzteres in p-oxybenzoesaures Kalium über:

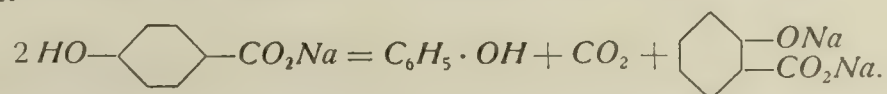


In beiden Fällen wird nur die Hälfte des Phenols umgewandelt. Die Reaktion zwischen Phenolnatrium und Kohlensäure beginnt schon unter 100°, verläuft am schnellsten zwischen 170–180° und bleibt bis 300° die gleiche. Dagegen entsteht aus Phenolkalium zwischen 100 und 150° zunächst gleichfalls Dikaliumsalicylat, mit steigender Temperatur bildet sich daneben das isomere p-oxybenzoesaure Kalium und bei 220° ausschließlich das letztere.

Das primäre Kaliumsalz der Salicylsäure geht beim Erhitzen auf 220° unter Phenolabspaltung in Dikalium-p-oxybenzoat über:

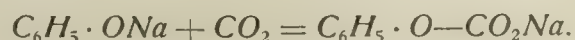


Das primäre Natriumsalz der Salicylsäure erfährt dagegen niemals Umlagerung in p-Verbindung, sondern geht nur unter Verlust von Phenol und Kohlendioxyd in Dinatriumsalicylat über. Erhitzt man aber primäres p-oxybenzoesaures Natrium im Kohlendioxydstrom auf 280–290°, so entsteht umgekehrt neben freiem Phenol Dinatriumsalicylat:

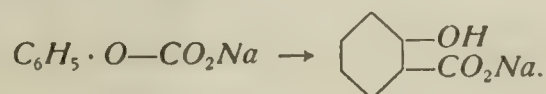


Die beiden Alkalisalze zeigen also bei der KOLBESchen Reaktion ein grundverschiedenes Verhalten.

Bei der SCHMITTschen Abänderung des KOLBESchen Prozesses entsteht zunächst aus Phenolnatrium und Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur phenylkohlen-saures Natrium:

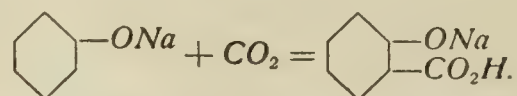


Erhitzt man dieses in quantitativer Menge erhaltene Salz unter Luftabschluß genügend lange, so lagert es sich glatt in salicylsaures Natrium um:



Bei diesem Verfahren wird also das gesamte Phenol ausgenutzt. In einer Reihe von Abhandlungen bekämpft S. TIJMSTRA Bz (*B.* **38**, 1375 [1905]; **39**, 14 [1906]; **45**, 2837 [1912]) diese bislang allseitig anerkannte Theorie der Salicylsäurebildung.

Nach seiner — wohlbegründeten — Ansicht entsteht als Endprodukt nicht das gewöhnliche Natriumsalicylat, sondern Phenolnatrium-o-carbonsäure, indem also Phenolnatrium direkt Kohlendioxyd addiert:



Vgl. hierzu K. BRUNNER: „Über den chemischen Prozeß der Synthesen durch die Aufnahme der Kohlensäure“ (A. 351, 313 [1907]).

Die technische Ausführung des Salicylsäureprozesses umfaßt 3 Operationen: 1. die Herstellung der Salicylsäureschmelze; 2. ihre Reinigung; 3. die Reinigung der Salicylsäure.

I. Salicylsäureschmelze. In der Technik sind bisher nur das KOLBESche und SCHMITTSche Salicylsäureverfahren ausgeübt worden, u. zw. das erstere nur bis zum Jahre 1884/1885. Gegenüber dem SCHMITTSchen Verfahren war das KOLBESche unrationell. Es ergab unreine, stark gefärbte Salicylsäure, was bei der Art dieses Verfahrens nicht zu verwundern war. In großen eisernen Kesseln wurde Phenol mit Ätznatronlauge so lange bis auf 183° erhitzt, als noch Wasser überdestillierte. Danach begann das Einleiten trocknen Kohlendioxyds bei 183 bis über 200°. Zur Erreichung dieser hohen Temperaturen waren direkt oder durch Ölbad beheizte gußeiserne Autoklaven nötig (s. Abb. 194). Dieselben hatten einen lichten Durchmesser von 1500 mm und eine lichte Höhe von 650–700 mm. Das Anbacken und das dadurch verursachte Anbrennen des Reaktionsgemisches am Boden wurde durch kräftige Schaber (c) verhütet, während ein ev. Zusammenballen der Masse und Klumpenbildung durch Zusammenarbeiten des Rührwerks A mit den an der Seitenwandung angeschraubten, also feststehenden Armen (B) vermieden wurde. Die Einmauerung des Autoklaven mußte sehr sorgfältig geschehen, damit ein Durchbrennen des Bodens unmöglich war. Geheizt wurde meist mit Koks. Besser wäre Generatorgasbeheizung gewesen.

Die Beschickung dieser Autoklaven betrug 300 kg Phenol. Theoretisch brauchen 300 kg Phenol 127,842 kg Natriumhydroxyd und 70,137 kg CO₂; daraus mußten 290,43 kg Dinatriumsalicylat, entsprechend 220,137 kg freier Salicylsäure, und 150 kg freies überdestilliertes Phenol erhalten werden. Es gab viele Schwierigkeiten zu überwinden, bevor die richtigen Arbeitsbedingungen für die bestgeeigneten Apparate festgestellt worden waren.

Vor allem war darauf Rücksicht zu nehmen, daß das abdestillierende Phenol möglichst vollständig aus dem Salicylat entfernt und gut kondensiert wurde, ohne zu Verstopfungen der Ausgänge und dadurch zu Explosionen und Schadenfeuer Veranlassung zu geben.

In der CHEMISCHEN FABRIK HOMBURG VOR DER HÖHE fand sich folgende Kondensationsanlage vor (Abb. 194). Der Autoklav stand mit zwei verschieden konstruierten Kühlern in Verbindung, welche durch Dampf oder Wasser auf jede gewünschte Temperatur eingestellt werden konnten.

Das nach KOLBES Verfahren überdestillierte Phenol mußte vor der Wiederverwendung zur Fabrikation von Salicylsäure stets erst rektifiziert werden, wobei Verluste eintraten; ferner war es schwierig, das im basischen Salicylat zurückbleibende Phenol vollständig aus der Salicylsäure zu entfernen.

Diese Übelstände werden beim SCHMITTSchen Verfahren vermieden, da bei diesem das angewandte Phenol fast quantitativ in Salicylat umgewandelt wird.

Vor allem wird dadurch, daß die Kohlendioxydeinwirkung auf das Phenolat und die Umwandlung des Phenylnatriumcarbonats in Salicylat bei Luftabschluß und unter Druck, auch bei viel niedrigerer Temperatur stattfindet (zwischen 90° – 145°), die Bildung stark färbender Stoffe zum großen Teil vermieden, also reines Salicylat erhalten.

Durch SEIFERTS Verbesserung wurde das SCHMITTSche Verfahren, welches weiterhin auch auf die Darstellung homologer und substituierter Salicylsäuren ausgedehnt wurde (*D.R.P.* 31240, 33635), erst rationell und lukrativ. Es erfordert ein vollständig wasserfreies Phenolat. Dasselbe kann in einem besonderen Apparate durch Auflösen des Phenoles in *konz.* Natronlauge und Eindampfen dieser

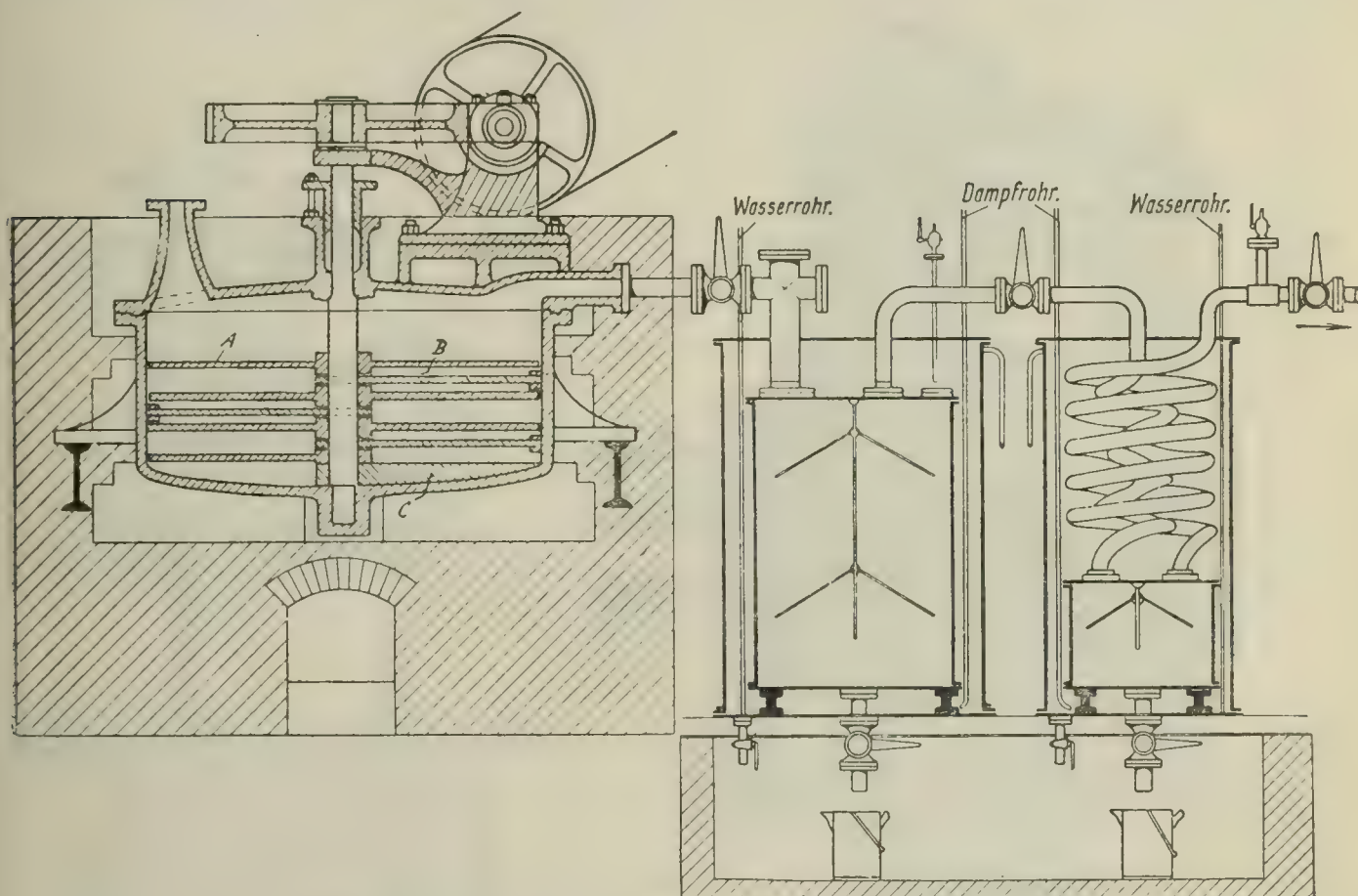


Abb. 194. Salicylsäureautoklav mit Kondensationsanlage.

Phenolatlösung unter Vakuum zur Staubtrockne dargestellt werden oder in der Weise, daß man die Phenolatlösung in den Salicylautoklav einsaugt und sie darin unter Vakuum zur Staubtrockne verdampft. Der letztere Weg ist der ratsamste, weil dadurch jede Berührung des Phenolates mit Luft vermieden wird. Man verfährt dann in folgender Weise: Zerkleinertes Ätznatron (s. Ameisensäure I, 349) wird in einem durch Abgase oder Abdampf beheizten eisernen Kessel mit wenig Wasser gelöst. Hierauf gibt man unter Rühren die nötige Menge Phenol in Stücken oder im geschmolzenen Zustande hinzu, wobei rasch Lösung erfolgt. Diese wird nun im Salicylautoklav unter kräftigem Rühren und hohem Vakuum eingedampft und in staubtrockenes Phenolat verwandelt.

Je reiner das verarbeitete Ätznatron und Phenol sind, desto reiner wird die Salicylsäure; deshalb stellt man an das Phenol hohe Forderungen betreffs seiner Reinheit: es muß einen Erstarrungsp. von 39° – $39,6^{\circ}$ haben und darf sich beim Schmelzen nicht röten.

Zwecks Entfernung der letzten Spuren von Feuchtigkeit aus dem Phenolate muß trotz guten Vakuums eine hohe Temperatur (150° – 160°) eingehalten werden;

bevor aber das Einleiten des Kohlendioxyds beginnen kann, ist das Phenolat auf ca. 100° abzukühlen. Bei den direkt beheizten, mit starkem Mauerwerk umbauten Autoklaven ist dies trotz Anbringens von Luftkanälen eine zeitraubende Arbeit; es dauert 8–12 Stunden, bevor die Phenolatmasse auf ca. 100° abgekühlt worden ist. Während der Abkühlung ist außerdem das Rührwerk im Gang zu halten, am besten hat auch die Vakuumpumpe in Tätigkeit zu bleiben. Dieser enorme Verlust an Zeit und Kraft wird erspart durch die von A. HEMPEL seit 1900 in die Technik eingeführten Autoklaven mit nach System FREDERKIRG in die Wandung homogen eingegossenen Heiz- und Kühlschlangen, welche nach Erreichung eines staubtrocknen Phenolates das Abstellen des Dampfes und sofortiges Anstellen des Kühl-

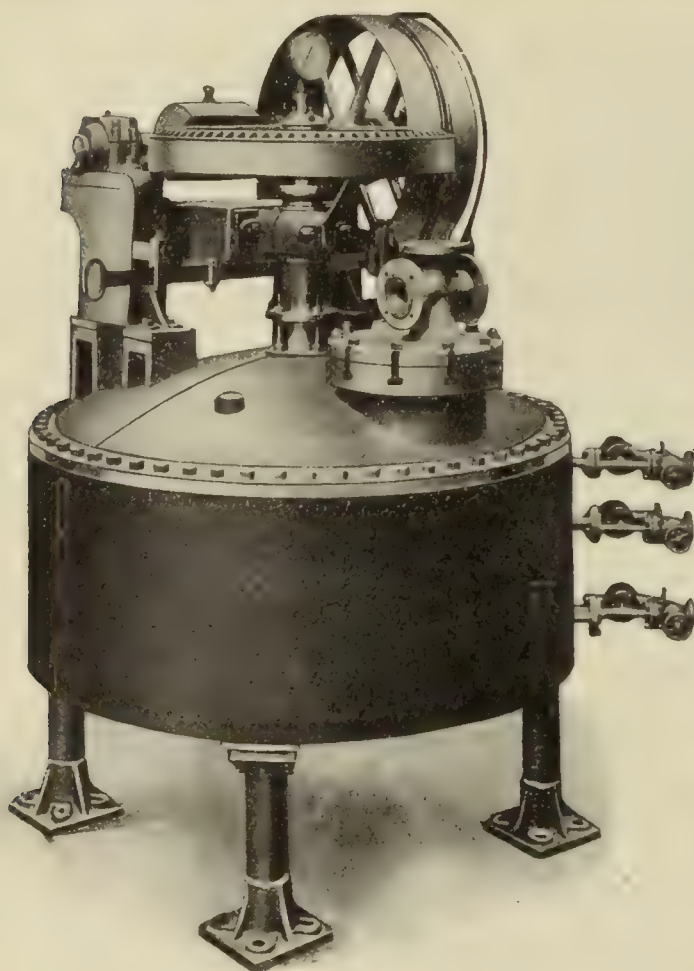


Abb. 195.

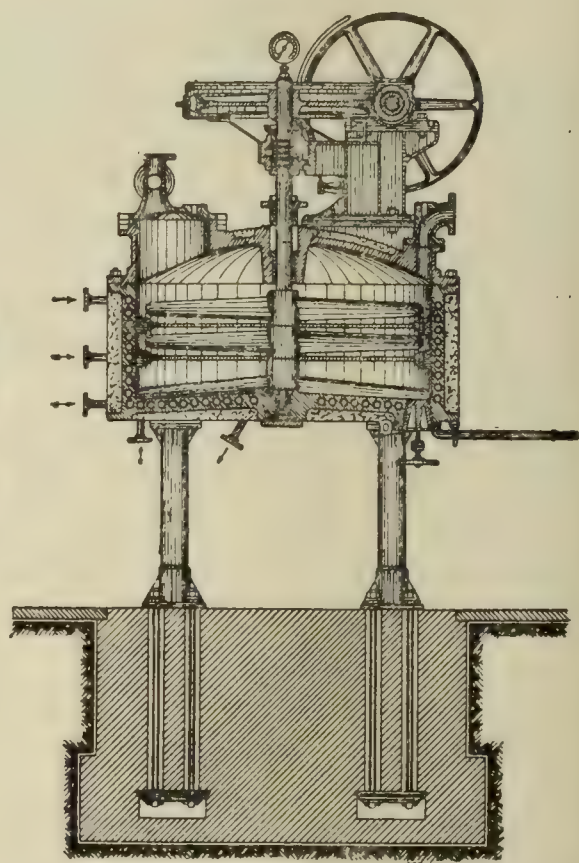


Abb. 196.

Salicylsäureautoklav, mit Rührwerk nach A. HEMPEL, beheizt durch Dampf oder hochüberhitztes Druckwasser, von OPITZ & KLOTZ, Leipzig.

wassers gestatten, so daß der Autoklav und sein Inhalt in kürzester Zeit auf $95-100^{\circ}$ abgekühlt wird und das Einleiten von Kohlendioxyd beginnen kann. Außerdem wird bei diesen nur durch Dampf beheizten Apparaten jedes Anbrennen und die damit verbundene unliebsame Färbung der Reaktionsmasse vermieden, ebenso ist jede Feuersgefahr ausgeschaltet.

Zur schnellen und vollständigen Bildung sowohl von staubtrocknem Phenolat als auch von Salicylat ist ein rationell gebautes, kräftiges Rührwerk angebracht, welches Boden und Wandung blank hält und jede Klumpenbildung verhindert (siehe Abb. 196).

Es ist darauf zu achten, daß nach Beginn der Kohlensäurezufuhr das Rührwerk vor Beendigung der Operation nicht zum Stillstehen kommt, weil sonst die Masse schnell erstarrt und das Rührwerk dann meist nicht wieder in Bewegung

gebracht werden und somit die Salicylatbildung nicht zu Ende geführt werden kann (vgl. Ameisensäure, Bd. I, 350).

Zum Zwecke der Temperaturmessung der Reaktionsmasse befindet sich in der Rührwerkswelle, welche zu diesem Zwecke in der Mitte eine Ausbohrung besitzt, ein Stahlrohrthermometer mit einer oberhalb der Welle angebrachten Manometerskala.

Das Einleiten des Kohlendioxyds beginnt man also, sobald das Phenolat sich auf ca 100° abgekühlt hat.

Das zu verarbeitende Kohlendioxyd wird aus Magnesit oder Koks gewonnen, nach der Reinigung und Trocknung auf 8—10 *Atm.* komprimiert und in Vorratsbehältern gesammelt.

Ob das Magnesit- oder Koksverfahren zur Kohlensäuredarstellung zu empfehlen ist, hängt von den örtlichen Verhältnissen ab, das Magnesitverfahren gibt ein sehr reines Kohlendioxyd und ist dann sehr rentabel, wenn man günstigen Absatz für das Magnesiumoxyd findet.

Zum Komprimieren des CO_2 -Gases auf 8—10 *Atm.* (manche Firmen komprimieren bis zur Verflüssigung) haben sich die Kompressoren der Firma G. A. SCHÜTZ, Wurzen i. S., seit länger als 30 Jahren trefflich bewährt; dieselbe Firma liefert komplette Kohlensäureanlagen. Das auf Salicylsäure zu verarbeitende CO_2 muß sehr rein, vor allem frei von Kohlenoxyd, Schwefel und Wasser sein.

Die Absorption des CO_2 durch das Phenolat findet unter Wärmeentbindung statt und geht am Anfange sehr lebhaft von statten.

Da die Temperatur im Innern der Masse nicht über 145° steigen darf, weil sonst Phenolabspaltung eintritt und andererseits bei direkt beheizten Autoklaven jede Kühlung unmöglich ist, so muß die CO_2 -Zufuhr beim Arbeiten mit diesen Autoklaven sehr verlangsamt werden, während beim Arbeiten mit A. HEMPELS FREDERKING-Autoklaven, welche kräftig, ev. mit Kälteflüssigkeit gekühlt werden können, die CO_2 -Zufuhr beschleunigt und damit die Operation in kürzerer Zeit beendet werden kann. Steht das zu verwendende CO_2 unter einem höheren Druck als 6 *Atm.* (für diesen Betriebsdruck sind diese Autoklaven eingerichtet), so ist ein auf 6 *Atm.* eingestelltes Reduzierventil einzuschalten.

Die verwendete Kohlensäuremenge kann bei Verarbeitung flüssigen Kohlendioxyds direkt gewogen werden, indem man die Bomben auf eine Wage stellt; nötig ist es allerdings nicht, weil der Verlauf und das Ende der Reaktion am Druck und Thermometer deutlich zu erkennen ist.

Das fertige Salicylat wird, nach Ablassen des Überdrucks, mit wenig Wasser gelöst und die Lösung nach einem Vorratsbehälter für Schmelzlösung gedrückt.

Daß die Salicylautoklaven bei den Arbeiten unter 6 *Atm.* mit Kohlensäure äußerst gut abgedichtet sein müssen und der Betrieb mit größter Sorgfalt behandelt werden muß, ist ebenso selbstverständlich wie, daß der Autoklavenraum gute Lüftung und Ventilation besitzen muß.

II. Reinigung der Schmelze. Die Umsetzung zwischen Phenolat und Kohlendioxyd ist auch nach dem SCHMITT-SEIFERTSchen Verfahren keine quantitative, einige % Phenolat bleiben meist in der Salicylatschmelze zurück. Sogar zur Bildung von freiem Phenol kommt es, vor allem bei Verwendung von direkt geheizten Autoklaven durch lokale Überhitzung; dies freie Phenol darf nicht mit in die Schmelzlösung kommen. Die Salicylatlösung ist je nach der Arbeitsweise gelb bis dunkelbraun gefärbt und wird in den meisten Fabriken nach der von HOFFMANN, Ludwigshafen, angegebenen Methode (*D. R. P.* 65131) gereinigt. Die Salicylatlösung wird in der Wärme so lange mit Zinnsalzlösung behandelt, bis die Flüssigkeit

wasserhell geworden ist. Die Reinigung der Schmelzlösung ist in starker Verdünnung vorzunehmen; vor dem Filtrieren der gereinigten Lösung ist das Zinn vollständig auszufällen, um es als $SnO(OH)_2$ zu erhalten, aus welcher Verbindung es leicht regeneriert werden kann.

Aus der filtrierten Salicylatlösung wird mit Salzsäure im Überschuß unter Rühren die freie Salicylsäure ausgefällt, dann auf Nutschen und Zentrifugen von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser gut gewaschen.

III. Reinigung der Salicylsäure. Die durch Ausfällen mit Salzsäure aus der gereinigten Schmelzlösung erhaltene Salicylsäure ist nur technisch rein und kann für verschiedene Zwecke direkt verwendet werden. Soll sie dagegen für Pharmazie und Medizin brauchbar, also chemisch rein sein, so muß sie zuvor noch einer gründlichen Reinigung unterzogen werden. Die von A. REUTERT (*B.* 2, 537 [1875]) vorgeschlagene Destillation der Salicylsäure mit Wasserdampf ist

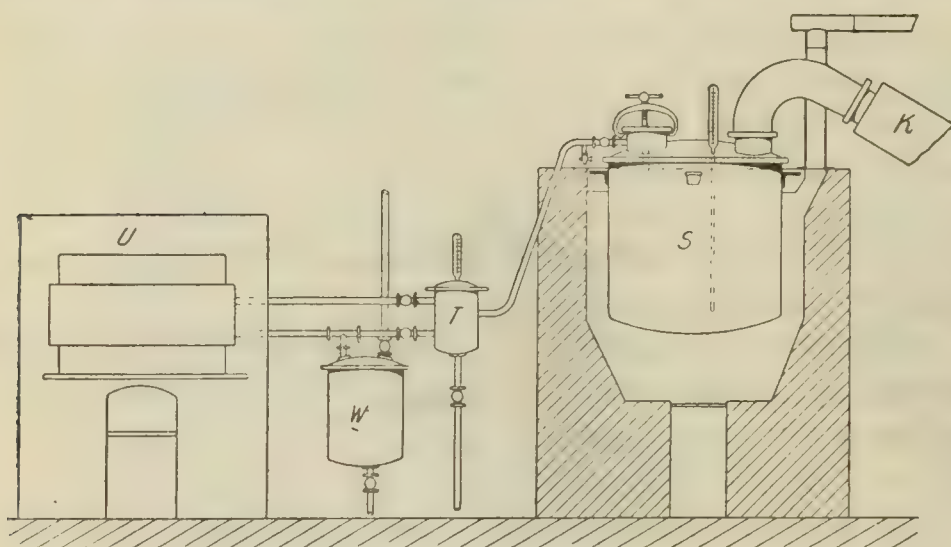


Abb. 197.

U Überhitzer; *W* Wasserabscheider; *T* Mischtopf und Temperaturmesser; *S* Sublimierkessel; *K* Kühler.

von verschiedenen Firmen, allerdings in verbesserter Form, lange Jahre hindurch benutzt worden, s. Abb. 197.

Im mit direktem Feuer oder Ölbad beheizten Kessel *S* wird die Salicylsäure geschmolzen, dann der im Überhitzer *U* überhitzte Dampf durch die Schmelze geleitet und durch den Kühler *K* kondensiert. Die mit dem Dampf überdestillierte Salicyl-

säure wird in Form eines blendend weißen Breies am Ende des Kühlers aufgefangen. Nach dem Erkalten wird er abgenutscht und getrocknet. Die Salicylsäure wird hierbei in feinen Nadelchen erhalten, deren Größe durch höhere oder niedere Temperatur des Wasserdampfes beeinflusst werden kann. Selbstverständlich muß der Deckel des Kessels *S* und der Kühler *K* aus nicht färbendem Metall, aus Zinn, Silber, ev. Steinzeug oder Porzellan bestehen. Da Überhitzungen leicht ein Anbrennen der Masse und dadurch Phenolabspaltung und Bildung stark färbender Körper hervorrufen, so empfiehlt es sich, für diese Destillation die Destillier- und Sublimierblasen nach System FREDERKING zu benutzen, s. Sublimation der Benzoessäure, Abb. 193.

Recht gute Resultate werden bei der Reinigung auch durch Sublimation der Salicylsäure erzielt. Man erhält hierbei schöne, weiße, wollige Krystallnadeln. Jedoch ist die Sublimation sehr vorsichtig durchzuführen, damit die so gewonnene Säure nicht durch Phenol verunreinigt wird.

Während diese Methoden zur Reinigung der Salicylsäure nicht oder nur teilweise zum Ziele führen, erlangt man durch Krystallisation chemisch reine Säure von tadelloser Farbe und Form.

100 T. Wasser von 15° lösen 0,225 T. Salicylsäure, dagegen bei 100° 7,925 T. Salicylsäure.

Groß ist also auch beim heißen Wasser das Lösungsvermögen für die Säure nicht, aber immerhin 35mal so groß wie bei kaltem Wasser. Die geringe Wasserlöslichkeit der Säure erfordert bei der Krystallisation sehr große Wassermengen und ergibt viel Mutterlaugen.

Je nachdem man die Säure aus der heißen, wässerigen Lösung schnell oder langsam auskrystallisieren läßt, erhält man kleinere oder größere, schwächere oder stärkere Krystalle, welche im Handel als *Acidum salicylicum praecipitatum* und *crystallisatum* bezeichnet werden. *Acidum salicyl. recrystallisatum* ist doppelt krystallisierte Säure aus wässriger und alkoholischer Lösung.

Die bei der Krystallisation und beim Ausfällen der gereinigten Schmelzlösung mit Salzsäure abfallenden großen Mengen von Mutterlauge werden eingedampft und auf techn. Salicylsäure verarbeitet.

Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, den Salicylsäureprozeß zu vervollkommen. Man gelangt zur Salicylsäure, ausgehend von freiem Phenol, wenn man dieses mit Pottasche und Kohlendioxyd im Autoklaven auf 130–160° erhitzt. Um das Zusammenbacken der Masse zu verhindern, muß man einen Überschuß von Kaliumcarbonat anwenden (MARASSE, *D. R. P.* 73279, 78708), kann es aber z. T. durch Kieselgur ersetzen (Agfa, *D. R. P.* 76441). Das Verfahren hat den Vorzug, daß es die Herstellung von Phenolnatrium vermeidet, ist aber — wohl wegen mangelnder Rentabilität — nie ausgeführt worden. Wertvoll ist dagegen ein *Schering* patentiertes Verfahren (*D. R. P.* 133500), welches darin besteht, daß man das Gemisch von Phenolalkali und Alkalisulfit, das beim Verschmelzen von benzolsulfosaurem Alkali mit Ätzalkalien resultiert, direkt oder nach Abscheidung eines Teils des Alkalisulfits mit Kohlendioxyd behandelt. Trennt man das Sulfit nicht ab, so gelangt man allerdings zu einer sehr unreinen Salicylsäure, die nur zur Weiterverarbeitung geeignet ist. Dagegen ist das Verfahren sehr vorteilhaft, wenn man das gesamte Alkalisulfit der Rohschmelze entzieht.

Von älteren — wertlosen — Verfahren seien der Vollständigkeit halber diejenigen erwähnt, welche vom Diphenylcarbonat ($C_6H_5O)_2CO$ ausgehen. Dieses liefert bei der Einwirkung von Phenolnatrium salicylsaures Natrium (*D. R. P.* 24151, 27609, 28985). Ferner erhält man aus Phosgen und Natriumphenolat bei Gegenwart von Ätznatron Salicylsäure (*D. R. P.* 30172). Erwärmt man Phenol mit Tetrachlorkohlenstoff und Alkalilauge bei Anwesenheit von Kupfer oder Kupferverbindungen, so gelangt man zu Phenolcarbonsäuren (*D. P. a. Z.* 7666 [1912]).

Prinzipiell verschieden von diesen Darstellungsmethoden, die alle vom Phenol ausgehen, sind diejenigen, welche o-Kresol als Ausgangsmaterial nehmen und es durch Oxydation in Salicylsäure überführen (P. FRIEDLÄNDER und O. LÖW-BEER, *D. R. P.* 170230; CHR. RUDOLPH, *Z. angew. Ch.* **19**, 384 [1906]). Man schmilzt das Kresol mit Ätznatron zusammen und trägt fein gepulvertes Kupferoxyd, Mangan- oder Bleisuperoxyd ein. Auch Kaliumchlorat oder Natriumchromat können die Oxydation bewirken (cf. auch C. GRAEBE und H. KRAFT, *B.* **39**, 794 [1906]). Dieses Verfahren ist nicht so rentabel wie das ältere und hat sich deshalb nicht einführen können.

Salicylsäure krystallisiert aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in monoklinen Säulen. *Schmelzp.* 156,8°. *D₄* 1,4835. Die Löslichkeit in Wasser wurde schon oben erwähnt (s. S. 340). 100 T. Benzol lösen bei 18,2° 0,579 T. Die Säure löst sich ferner in 2,5 T. Alkohol von 90%, in 80 T. Chloroform, in 2 T. Äther, in 60 T. Glycerin. Sie ist mit Wasserdampf flüchtig und bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt sublimierbar. Rasch und völlig unzersetzt sublimiert sie bei 75–76° im Vakuum des Kathodenlichts. Bei raschem Erhitzen zerfällt sie zum Teil in Phenol und Kohlendioxyd. Längere Zeit höherer Temperatur ausgesetzt, geht sie in Salol über, aus dem weiterhin

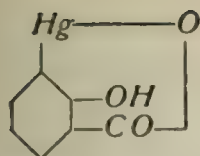
Xanthon entsteht. Mit Eisenchlorid gibt Salicylsäure eine violette Färbung, die aber bei Gegenwart freier Mineralsäuren ausbleibt. Bromwasser liefert Tribromphenol, Salpetersäure Nitrosalicylsäuren und Pikrinsäure, Salzsäure und Kaliumchlorat Chloranil, die Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung Pimelinsäure. Charakteristisch für Salicylsäure ist der Geruch nach Wintergrünöl, der beim Erwärmen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure auftritt.

Der Geschmack der Säure ist süßlich-sauer zusammenziehend. Sie verhindert die Fäulnis und wirkt geformten Fermenten gegenüber gärungswidrig (H. KOLBE, *J. pr. Ch.* [2] **10**, 197 [1874]; **11**, 9 [1874]), in Substanz und konz. Lösung ätzend, innerlich antipyretisch bei verschiedenen fieberhaften Erkrankungen und spezifisch gegen Gelenkrheumatismus. Große Gaben können Intoxikationserscheinungen (Übelkeit, Albuminurie, Collaps) auslösen. In den Harn geht Salicylsäure z. T. als solche, z. T. als Ätherschwefelsäure, Glykuronsäure oder als Salicylursäure über.

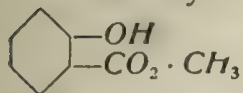
An die therapeutisch zu verwendende Säure werden hohe Reinheitsanforderungen gestellt. Die Krystalle müssen farblos sein, sich in 10 T. Äther zu einer farblosen und blanken Flüssigkeit lösen, bei 156–157° schmelzen, ohne Rückstand verbrennen, die richtige Menge n-Kalilauge verbrauchen (7,24 ccm auf 1 g getrocknete Säure, Phenolphthalein als Indikator) etc. Namentlich muß die Salicylsäure frei von Kresotinsäure sein. Quantitativ kann man die Säure acidimetrisch als Tribromphenolbrom (W. AUTENRIETH und F. BEUTTEL, *A.* **248**, 112 [1910]), jodometrisch (J. MESSINGER, *J. pr. Ch.* [2] **61**, 237 [1900]) und colorimetrisch bestimmen.

Salicylsäure dient in der Heilkunde äußerlich als Antisepticum und Desinficiens, als Streupulver für Wunden und Hautausschläge. Sie ist ein Bestandteil von Zahnpulvern und -wässern. Innerlich vermeidet man meist ihre Anwendung und ersetzt sie durch Salze, z. B. das Natriumsalz (gegen Gelenkrheumatismus) und Derivate. Als Konservierungsmittel findet sie in der Fabrikation von Leim, Eiweiß und Nahrungsmitteln ausgedehnte Verwendung. Zum Wein setzt man pro Hektoliter 2–4 g, zum Bier 2–6 g, zu eingemachten Früchten 0,5 g pro Kilogramm zu. Salicylsäure bildet das Ausgangsmaterial für zahlreiche Heilmittel. Außer dem Natrium-, Wismut- und Quecksilbersalz seien Salipyrin, Acetylsalicylsäure, Salol, Salophen und Diuretin genannt. Der Methylester ist ein wichtiger Riechstoff. Die größten Mengen der Säure dienen aber zur Herstellung von Azofarbstoffen, von denen Alizarin gelb, Chrysamin, Hessisch Gelb, Tuchbraun, Anthracengelb, Baumwollgelb, Azoalizarinschwarz, Benzoorange R, Diaminechtrot F, Diaminbraun, Carbazolgelb, Diamingelb N, Columbia-grün, Congobraun erwähnt werden sollen. Sehr große Mengen werden auch zur Herstellung von 5-Aminosalicylsäure $C_6H_3 \begin{matrix} \swarrow CO_2H^{(1)} \\ \swarrow OH^{(2)} \\ \searrow NH_2^{(5)} \end{matrix}$ verbraucht, woraus dann weiter das wertvolle Diamantschwarz (s. d.) hergestellt wird.

Salze. Das Natriumsalz $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow OH \\ \swarrow CO_2Na \end{matrix}$ bildet kleine, schuppige Krystalle von widerlich süßem Geschmack, löslich in 1 T. Wasser und 5 T. Alkohol. Das Lithiumsalz, $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow OH \\ \swarrow CO_2Li \end{matrix} + \frac{1}{2} H_2O$, ist gleichfalls sehr leicht löslich. Das Wismutsalz, $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow OH \\ \swarrow CO_2 \cdot BiO \end{matrix}$, ist ein weißes, lockeres, fast geschmackloses Pulver (Darmadstringens). Quecksilbersalicylat, früher fälschlich als basisches Salz $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow O \\ \swarrow CO_2 \end{matrix} > Hg$ aufgefaßt, jetzt richtig als Mercurisalicylsäureanhydrid erkannt, ist ein weißes, un-



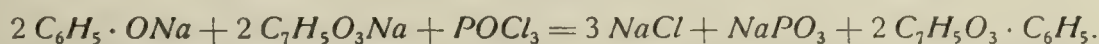
lösliches Pulver, das durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Säure entsteht. Antisyphiliticum.



Salicylsäuremethylester hat einen charakteristischen, angenehmen Geruch und findet deshalb als Riechstoff Verwendung. Kp 222,2°; D_{15}^{20} 1,189; D_0 1,1960. Der Ester ist der wesentliche Bestandteil des Gaultheria-öls, aber auch in zahlreichen anderen ätherischen Ölen enthalten. In vielen Pflanzen liegt er in Form eines Glykosids (Gaultherin) vor, das durch ein gleichzeitig vorkommendes Ferment (Gaultherase, Betulase) gespalten wird. Künstlich erhält man ihn durch Kochen eines Gemenges von 2 T. Salicylsäure, 2 T. Methylalkohol und 1 T. konz. Schwefelsäure.

Auch der Amylester (Kp 250°; D_{15}^{20} 1,065) wird in der Parfümerie verwandt.

Salicylsäurephenylester, Phenylsalicylat, Salol, $C_6H_4<\begin{smallmatrix} OH \\ CO_2 \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5$, bildet ein geschmackloses, weißes Pulver oder rhombische Tafeln (aus Alkohol) vom *Schmelzp.* 42–43°; Kp_{12} 172–173°. Zur Darstellung läßt man auf ein Gemisch von Natriumsalicylat und Phenolnatrium Phosphoroxychlorid (oder Phosgen) bei 120–125° einwirken (M. MENCKI und Heyden, *D. R. P.* 38973, 43713; R. SEIFERT, *J. pr. Ch.* [2] **31**, 472 [1885]; cf. *D. R. P.* 39184, 62776, 73452, 85565):



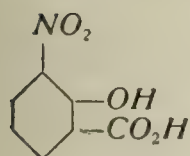
Man wäscht die anorganischen Salze mit Wasser aus und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um. Salol gibt violette Farbreaktion mit Eisenchlorid. Durch Natronlauge wird es leicht verseift; konz. Schwefelsäure liefert Sulfosalicylsäure, Bromwasser Bromsalol. Bei längerem Kochen von Salol entsteht Xanthon. Anwendung innerlich als Antiparasiticum, Antipyreticum, gegen rheumatische Erkrankungen.

Acetylsalicylsäure (Aspirin) s. Bd. I.

1. Nitrosalicylsäuren.

Bei der Nitrierung der Salicylsäure entstehen 3- und 5-Nitrosalicylsäure nebeneinander.

3-Nitrosalicylsäure bildet lange Nadeln, welche wasserfrei bei 144° schmelzen.



1 T. Säure löst sich bei 15,5° in 770 T. Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. Eisenchlorid gibt eine blutrote Färbung.

5-Nitrosalicylsäure bildet lange Nadeln oder derbe, flächenreiche Krystalle



aus Eisessig. *Schmelzp.* 230°. 1 T. löst sich bei 15,5° in 1475 T. Wasser, viel leichter in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Mit Eisenchlorid blutrote Färbung.

Darstellung: H. HÜBNER, *A.* **195**, 6 [1879]; R. HIRSCH, *B.* **33**, 3239 [1900]. Man suspendiert 100 T. Salicylsäure in 300 T. konz. Schwefelsäure, kühlt auf 0° ab und fügt allmählich ein Gemisch von 90 T. Salpetersäure (44°) und 270 T. konz. Schwefelsäure hinzu. Die Temperatur soll während der Operation 10° nicht übersteigen. Die suspendierte Säure geht in Lösung. Sobald das Nitrierungsgemisch keine Temperaturerhöhung mehr hervorruft, scheiden sich die gebildeten Nitrosalicylsäuren als dicker Brei ab. Sie werden abgesaugt und zweimal mit je 2000 T. Wasser ausgekocht. Ungelöst bleibt fast reine 5-Nitrosalicylsäure. Aus der wässrigen Lösung krystallisiert beim Erkalten 3-Nitrosalicylsäure aus. Die Gesamtausbeute ist quantitativ.

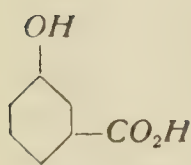
Die Nitrosalicylsäuren geben bei der Reduktion die entsprechenden Aminosalicylsäuren, von denen besonders die 5-Aminoverbindung zur Herstellung von Azofarbstoffen, insbesondere Diamantschwarz, dient.

Thiosalicylsäure (R. LIST und M. STEIN, *B.* **31**, 1668 [1898]) bildet schwefelgelbe Täfelchen oder Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol), die bei 158° erweichen, bei 163–164° schmelzen, sublimierbar und in heißem Wasser leicht löslich sind. Sie existiert auch in einer farblosen bei 164–165° schmelzenden Form (O. HINSBERG, *B.* **43**, 651 [1910]). Mit Eisenchlorid entsteht eine vorübergehende Blaufärbung.

Zur Darstellung geht man am besten von der Anthranilsäure aus. Ihre Diazoverbindung liefert mit Natriumpolysulfid eine schwefelgelbe Verbindung, die bei der Reduktion in Thiosalicylsäure übergeht (*Kalle*, *D.R.P.* 205450; cf. *M. L. B.*, *D. R. P.* 69073). Auch durch Reduktion der leicht erhältlichen Benzoesulfinsäure kann man zu der Säure gelangen (L. GATTERMANN, *B.* **32**, 1149 [1899]).

Thiosalicylsäure dient zur Herstellung von Thioindigo.

2. m-Oxybenzoessäure,



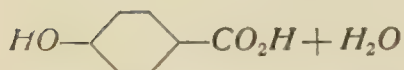
(H. OFFERMANN, *A.* **280**, 6 [1894]), krystallisiert in kleinen, warzenförmig vereinigten Nadeln oder Blättchen, *Schmelzp.* 188°; D_4 1,473. 100 T. Wasser lösen bei 18,8° 0,843 T., 100 T. Benzol bei 25° 0,0101 T.

Die Verbindung ist in heißem Wasser leicht löslich; sie destilliert unzersetzt, gibt mit Eisenchlorid keine Färbung und hat keine antiseptischen Eigenschaften.

Man verrührt 500 T. m-sulfobenzoesaures Natrium mit 200 Vol.-T. konz. Natronlauge auf dem Dampfbad und mischt 100 T. Natronpulver hinzu. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird gepulvert und in 500 T. eben zum Schmelzen erhitztes Kali-Natron eingetragen. Unter stetem Rühren erhält man die Temperatur 2 Stunden auf 210–220°. Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst und die m-Oxybenzoessäure mit konz. Salzsäure ausgefällt. Man krystallisiert sie aus Wasser um. Waschwasser und Laugen werden ausgeäthert. Gesamtausbeute 93% d. Th.

Die Verbindung dient zur Herstellung von Azofarbstoffen.

3. p-Oxybenzoessäure.



Monokline Prismen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und dann bei 213–214° unter Zerfall in Phenol und Kohlensäure schmelzen. D_{22} 1,404. 100 T. Wasser lösen bei 20,9° 0,492 T., 100 T. Benzol bei 11° 0,00197 T.; sehr wenig löslich in Chloroform (Unterschied von Salicylsäure!). Die Verbindung gibt mit Eisenchlorid einen gelben amorphen Niederschlag, aber keine Farbreaktion.

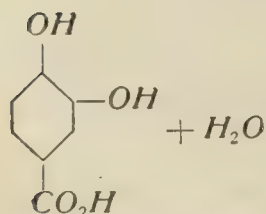
Zur Darstellung erhitzt man trockenes Kaliumsalicylat oder das basische Kaliumsalz im Autoklaven auf mindestens 180° oder behandelt einfacher Phenolkalium bei dieser Temperatur mit Kohlensäure (R. SEIFERT, *A. P.* 407906, *F. P.* 194813).

Die Verbindung findet jetzt keine technische Anwendung mehr, diente aber früher zur Herstellung von Guajacol.

4. Polyoxybenzoessäuren.

Von diesen haben α - und β -Resorcyssäure eine geringe, Gallussäure eine größere technische Bedeutung.

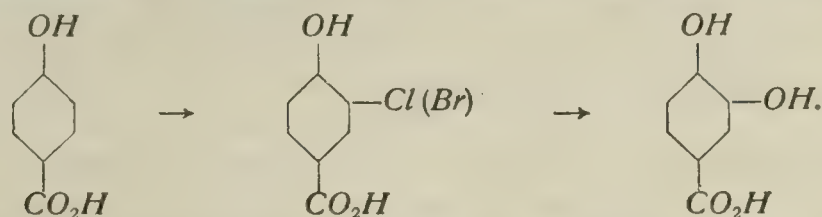
Protocatechusäure,



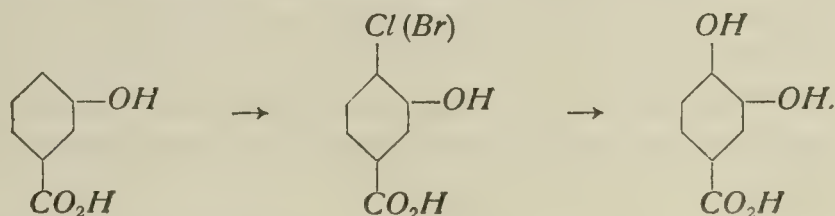
krystallisiert in flachen Nadeln und Blättern, die bei 105° das Krystallwasser abgeben. *Schmelzp.* 194–195°; D^4 1,5415. Sie löst sich bei 14° in 53–55 T., bei 75–80° in 3,5–3,7 T. Wasser, sehr leicht in Alkohol, weniger in Äther, fast gar nicht in kochendem Benzol. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blaugrüne Färbung, die durch etwas Soda dunkelrot wird, und mit Bleiacetat einen weißen, flockigen Niederschlag. Protocatechusäure reduziert ammoniakalische Silber-

lösung und FEHLINGSche Lösung. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Kohlensäure und Brenzcatechin.

Die Säure kommt frei in den Früchten von *Illicium religiosum* vor. Sie ist vielfach durch Kalischmelze aus vegetabilischen Produkten wie Catechin, Maclurin und Harzen (Guajac- und Benzoecharz, Drachenblut, Asa foetida, Myrrhe etc.) erhalten worden. Zur Darstellung verschmolz man früher ostindisches Kino mit Ätznatron (J. STENHOUSE, A. 177, 188 [1875]) oder behandelte eine wässrige China-säurelösung mit Brom (R. FITTIG und TH. MACALPINE, A. 168, 111 [1873]). Jetzt geht man von p-Oxybenzoessäure aus, führt sie in m-Brom (Chlor)-p-oxybenzoessäure über und erhitzt diese mit Ätznatronlauge unter Druck, um das Halogen gegen Hydroxyl auszutauschen (H. HÄHLE, D. R. P. 60637; Heyden, D. R. P. 69116).



Das gleiche Verfahren führt auch von der m-Oxybenzoessäure aus zu demselben Ziel (Merck, D. R. P. 71260, 74493):



Protocatechusäure diente zur Herstellung von Brenzcatechin.

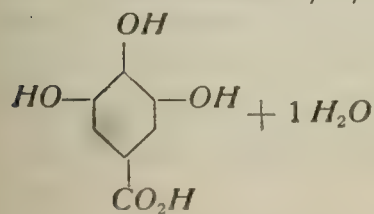
α -Resorcylsäure, 3, 5-Dioxybenzoessäure bildet Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 232–233° (227°), ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem sowie in Alkohol und Äther. Sie gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Erhitzt man die Säure mit 4 T. konz. Schwefelsäure auf 140°, so entsteht eine tiefrote Lösung von Anthrachryson, das durch Wasser in gelben Flocken ausgefällt wird (charakteristische Reaktion).

Die Verbindung entsteht durch Verschmelzen von 3, 5-disulfobenzoesaurem Kalium mit überschüssigem Ätzkali. Die Ausbeute ist fast theoretisch (L. BARTH und K. SENHOFER, A. 159, 222 [1871]). Sie dient zur Darstellung von Oxazinen und Azofarbstoffen, von Anthrachryson und seinen Derivaten.

β -Resorcylsäure, 2, 4-Dioxybenzoessäure bildet Prismen oder Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 213° unter Zerfall in Resorcin und Kohlendioxyd. Sie löst sich in 381 T. Wasser bei 17°, leicht in warmem Wasser sowie in Alkohol und Äther.

Die Verbindung wird durch Erhitzen von Resorcin (1 T.) mit Kaliumbicarbonat (5 T.) und Wasser (10 T.) dargestellt (A. BISTRZYCKI und ST. V. KOSTANECKI, B. 18, 1985 [1885]).

Gallussäure, 3, 4, 5-Trioxibenzoessäure. Seideglänzende Nadeln oder trikline Säulen, die bei 120° das Krystallwasser verlieren. Schmelzp. 222–240°. D_4^{25} 1,694. Die Säure löst sich bei 12,5° in 130 T. Wasser, in 3 T. kochendem Wasser, in etwa 5 T. kaltem Alkohol. Sie gibt mit Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag, reduziert FEHLINGSche Lösung und zerfällt



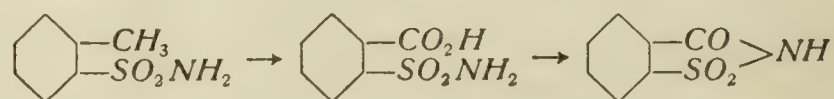
bei der Destillation in Kohlendioxyd und Pyrogallol. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption braun.

Zur Darstellung der Gallussäure läßt man kalt bereitete wässrige Auszüge von Galläpfeln schimmeln. Die Hydrolyse des Tannins wird durch Pilzsporen, namentlich von *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger*, bewirkt. Sie kann durch Reinkulturen von *Aspergillus gallomyces* ganz wesentlich beschleunigt und quantitativ gestaltet werden (A. CALMETTE, *D. R. P.* 129164). Meist werden aber nur die Mutterlaugen, welche bei der Darstellung des Tannins abfallen, auf Gallussäure verarbeitet (cf. auch A. HEINEMANN, *D. R. P.* 126042).

Gallussäure dient zur Herstellung von Pyrogallol, von Anthrachinonfarbstoffen (Anthragallol, Rufigallussäure, Anthracenbraun) und Farbstoffen der Galloxyanin-Gruppe (Galloxyanin, Prune pure, Gallaminblau), von Galloflavin, ferner von Heilmitteln (Airol u. a. m.) und Tinte.

A. Hempel und G. Cohn.

Benzoessäuresulfinid, Saccharin (SACCHARINFABRIK A.-G. VORM. FAHLBERG, LIST & CO. Salbke-Westerhüsen), Crystallose¹, Zuckerin¹ (Heyden), Süßstoff Höchst¹ (M. L. B.), Sykose¹ (Bayer), wurde 1879 von C. FAHLBERG und I. REMSEN im Verlauf einer Untersuchung über die Oxydation des o-Toluolsulfamids (*B.* 12, 469 [1879]) entdeckt, die C. FAHLBERG auf Veranlassung von I. REMSEN ausführte (*B.* 20, 2274, 2929 [1887]). Im Verlaufe dieser Arbeit stellten die beiden Forscher fest, daß das Oxydationsprodukt des o-Toluolsulfamides nicht die erwartete o-Sulfaminobenzoessäure, sondern, da es 1 Mol. Wasser weniger enthielt, das Anhydrid derselben



war, und daß diese Anhydro-o-sulfaminobenzoessäure angenehm süß, sogar süßer als der Rohrzucker schmeckt, so daß selbst in sehr verdünnten Lösungen ihre Gegenwart noch durch den Geschmack zu erkennen ist. FAHLBERG nannte das Produkt Saccharin und gab auf dem V. Internationalen Kongreß für ang. Chemie Berlin 1904 (Band II, 628) nachstehende Details über die Auffindung der Verbindung:

Er hatte, nachdem er den ganzen Tag in Baltimore im Laboratorium der Universität gearbeitet hatte, seine Hände vor dem Nachhausegehen gründlich gewaschen und war sehr überrascht, als das Brot beim Abendessen süß schmeckte. Er stellte schließlich fest, daß der süße Geschmack nicht von dem Brote, sondern seinen gewaschenen Händen herrührte und ebenso seinen beiden Armen anhaftete. Da als Grund hierfür nur Spuren irgendwelcher Substanzen in Frage kamen, mit denen er bei seiner Arbeit zu tun gehabt hatte, so lief er in das Laboratorium zurück und durchkostete den Inhalt sämtlicher Becher, Gläser und Schalen, die er auf seinem Arbeitstische stehen hatte, bis er endlich an einen Stoff kam, der ihm von ganz frappanter Süßkraft zu sein schien.

FAHLBERG erkannte sofort den technischen Wert des neuen Süßstoffes, ließ sich das Verfahren patentieren, ohne mit I. REMSEN die Sache zu besprechen, und setzte allen Fleiß daran, diese Erfindung zu verwerten; so wurde FAHLBERG der Schöpfer der Saccharinindustrie.

Bevor aber mit einer einigermaßen fabrikmäßigen Darstellung des Süßstoffes begonnen werden konnte, waren viele Schwierigkeiten zu überwinden und geeignete Verfahren zur Darstellung des Toluolsulfochlorids und -amids auszuarbeiten. Im Jahre 1884 war FAHLBERG so weit, mit seinem Onkel LIST aus Leipzig eine kleine Versuchsfabrik in New York zu gründen und Saccharin in den Handel zu bringen.

¹ Name veraltet.

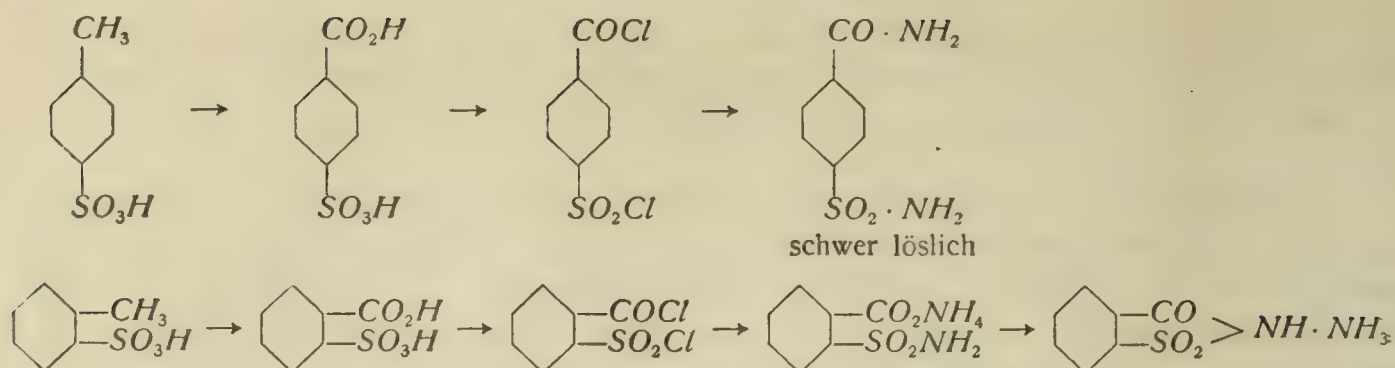
Auf der Erfindungsausstellung in London vom Jahre 1885 tritt FAHLBERGS Süßstoff das erstemal, als Saccharin bezeichnet, vor die Öffentlichkeit, u. zw. als ein ungemein süß schmeckendes weißes Pulver, welches den Zucker ersetzen soll.

Nach Angabe einer auf dieser Ausstellung ausgelegten Flugschrift: „Saccharin, Patent Dr. C. FAHLBERG in New York und A. LIST in Leipzig“ löst sich dieser Stoff schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser. Der Geschmack soll viele hundertmal süßer sein als der des Traubenzuckers; Stärkezucker, mit 0,05 bis 0,1 % dieser Verbindung versetzt, soll den Rohrzucker in jeder Beziehung ersetzen.

Der Rübenzucker sollte also durch Saccharin beseitigt, der chemischen Industrie dagegen durch die Lieferung von Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorkalk und Soda aufgeholfen werden, ebenso der Steinkohlenteerindustrie durch Verbrauch an Toluol, der Landwirtschaft durch Lieferung von Getreide zur Beschaffung des nötigen Stärkezuckers, indem FAHLBERG damals nur daran dachte, durch sein Saccharin die Süßkraft des Stärkezuckers zu erhöhen und dieses Produkt als Süßstoff und als Konservierungsmittel in den Handel zu bringen. FAHLBERG verlegte die Saccharinfabrikation von Amerika bald nach Deutschland; da in Leipzig-Plagwitz die Fabrikation wegen starker Geruchsbelästigung unmöglich war, errichtete er 1886 eine Fabrik in Salbke-Westerhüsen a. Elbe in der Nähe von Magdeburg, die später den Namen SACCHARINFABRIK A.-G. VORM. FAHLBERG, LIST & CO. erhielt. In ihr wird heute noch Saccharin fabriziert. Im Jahre 1886 wurden die ersten Patente veröffentlicht; es sind dies die *D. R. P.* 35211 und 35717 von Dr. FAHLBERG in New York und den Erben des Kaufmanns A. LIST in Leipzig, übertragen auf FAHLBERG, LIST & CO. in Salbke-Westerhüsen.

Im *D. R. P.* 35211 ist das Verfahren beschrieben, nach welchem FAHLBERG im großen ganzen 15 Jahre lang gearbeitet hat. Das Verfahren geht vom Toluol aus, das mit gewöhnlicher konz. Schwefelsäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur sulfuriert wird, wobei viel o- und wenig p-Toluolsulfosäure entsteht. Das Gemisch der Sulfosäuren wird über die Calciumsalze in die Natriumsalze und letztere durch Behandeln mit Phosphortrichlorid im Chlorstrom in ein Gemisch der Toluolsulfochloride verwandelt. Nach dem Abdestillieren des gebildeten Phosphoroxychlorides scheidet sich beim Abkühlen der größte Teil des p-Toluolsulfochlorides krystallinisch aus und wird vom flüssigen o-Derivat abgetrennt. Letzteres wird durch Behandeln mit trockenem Ammoniumcarbonat oder gasförmigem Ammoniak in Toluolsulfamid übergeführt und dieses dann mit Kaliumpermanganat in neutral gehaltener Mischung oxydiert, wobei das Saccharin entsteht. Das bei diesem Prozeß abfallende Phosphoroxychlorid soll zur Herstellung des nötigen Chlors unter Verwendung von Chlorkalk dienen und aus dem dabei entstehenden Calciumphosphat entweder der Phosphor regeneriert oder das Produkt selbst als Düngemittel verkauft werden. Das p-Toluolsulfochlorid dagegen soll, mit Kohle gemischt und unter Druck mit Wasserdampf behandelt, wieder in Toluol übergeführt werden.

Nach dem *D. R. P.* 35717 dagegen wird das Gemisch von Toluolsulfosäuren durch Oxydation erst in die entsprechenden Sulfobenzoessäuren verwandelt, worauf diese in die Dichloride übergeführt werden. Während das p-Sulfobenzoessäuredichlorid durch Ammoniak glatt in das entsprechende Diamid übergeht, verwandelt sich das o-Sulfobenzoessäuredichlorid in das Ammoniumsalz der Sulfaminbenzoessäure:



Letzteres Salz ist leicht löslich, daher bequem von dem in Wasser unlöslichen Diamid zu trennen und wird dann durch Salzsäure in Benzoessäuresulfinid übergeführt.

FAHLBERG war unaufhörlich bemüht, diese Verfahren technisch zu vervollkommen, wie die nachstehenden, von ihm entnommenen Patente beweisen. Das wichtige *D. R. P.* 64624 betrifft ein Verfahren zur Raffination von Rohsaccharin.

Danach soll p-Sulfaminbenzoessäure in festem Zustande aus einem Gemisch der Salze der Anhydro-o-sulfaminbenzoessäure und p-Sulfaminbenzoessäure dadurch ausgeschieden werden, daß man

a) die gelöste Mischung der Salze mit einer Säure behandelt, welche stärker ist als die p-Sulfaminbenzoessäure und deren Menge nur genügt, diese von ihrer Base zu trennen, oder

b) die Mischung der Säuren in trockenem Zustande mit der Lösung eines Alkalis, Erdalkalis oder eines Carbonates derselben behandelt, deren Menge nur genügt, die Anhydro-o-sulfaminbenzoessäure zu neutralisieren und aufzulösen, wonach schließlich die Flüssigkeit von der ausgefällten oder ungelöst gebliebenen p-Sulfaminbenzoessäure abfiltriert wird.

Ferner sei noch auf das *D. R. P.* 103298 hingewiesen sowie auf die *D. R. P.* 103943 und 103299. Danach soll eine Trennung der o- und p-Toluolsulfosäure vermittleis ihrer Magnesiumsalze oder Zinksalze bewirkt werden, wobei sich die p-Toluolsulfosäure zum größten Teil als Magnesium- oder Zinksalz ausscheidet und ein Salzgemisch erhalten wird, das 85 % o- und 15 % p-Verbindung enthält.

FAHLBERG war auch bemüht, die verschiedenen wertlosen Nebenprodukte, so die p-Sulfaminbenzoessäure, das p-Sulfobenzoessäurediamid u. dgl. technisch zu verwerten; davon zeugt das *D. R. P.* 101582: Verfahren zur Darstellung von Benzoessäure durch Hydrolyse. Die genannten Sulfoderivate der Benzoessäure werden bei gewöhnlichem atmosphärischen Druck in Gegenwart eines Überschusses an konz. Schwefelsäure mit überhitztem Wasserdampf von mindestens 300° behandelt; die dabei resultierende Benzoessäure soll absolut rein sein (vgl. Benzoessäure).

Es möge noch FAHLBERGS Verfahren zur Darstellung von o-Sulfaminbenzoessäure aus Benzoessäuresulfinid gemäß *D. R. P.* 220171 erwähnt werden, dessen Zweck allerdings rätselhaft erscheint.

FAHLBERGS glänzende Erfolge, herbeigeführt durch einen schnell anwachsenden Saccharinabsatz zu sehr hohen Preisen (1 kg Saccharin mit nur ca. 60 % Sulfinidgehalt kostete 1890 150 M.) veranlaßten verschiedene Fabriken, ihr Interesse der Saccharinfabrikation zuzuwenden; da FAHLBERGS Verfahren alle unter Patentschutz standen, war es nicht leicht, eine konkurrenzfähige Umgehung zu finden.

A. HEMPEL, Leipzig, versuchte im Jahre 1889/90, ausgehend von o-Toluidin, dieses nach der LEUCKHARTSchen Diazoreaktion über den Xanthogensäureester in o-Thiokresol zu verwandeln, das durch Oxydation leicht in o-Sulfobenzoessäure übergeht; letztere liefert dann nach den Angaben des *D. R. P.* 35717 (s. o.) reines Saccharin. Dieses Verfahren wurde im Jahre 1890 von Heyden ausprobiert, aber wegen der durch das Mercaptan verursachten Belästigung und Gefährdung der übrigen Fabrikationen und der Nachbarschaft aufgegeben (vgl. S. 350).

Im *D. R. P.* 69073 (*M. L. B.*) beschreibt C. GRAEBE die Umwandlung von Anthranilsäure in Thiosalicylsäure resp. Sulfobenzoessäure, während im *D. R. P.* 80713 der BASLER CHEM. FABRIK BINDSCHEDLER in Basel, übertragen auf BASLER CHEM. FABRIK in Basel, die Thiosalicylsäure in Thiosalicylsäurechlorid und dieses in Thiosalicylsäureamid verwandelt wird, das durch Oxydation mit Permanganat direkt Saccharin geben soll. Da aber die damalige Methode zur Herstellung von Thiosalicylsäure ein sehr unreines Produkt in schlechter Ausbeute lieferte, so dürften diese Methoden wohl nie technisch ausgeführt worden sein, obwohl sie den großen Vorteil hatten, ein von p-Verbindungen freies Saccharin zu liefern.

Von den vielen Verfahren, die in zahlreichen in- und ausländischen Patentschriften niedergelegt sind und eine Trennung der o- und p-Toluolsulfosäuren resp. der entsprechenden Chloride bezwecken, erreicht keines das gesteckte Ziel. Man kann vielmehr reines p-Toluolsulfosäurechlorid nur mittels einer Reihe von Reaktionen aus o-Toluidin herstellen. Zu diesem Zweck wird es nach der GATTERMANNschen Methode mittels der Diazoreaktion in o-Toluolsulfinsäure verwandelt (*B.* 32, 1140), welche dann mit Chlor (*D. R. P.* 124407) in o-Toluolsulfochlorid übergeführt wird (*F. ULLMANN* und *A. LEHNER*, *B.* 38, 730).

Von großem technischen Wert waren dagegen die in den *D. R. P.* 76881 und 77435 (*Heyden*) niedergelegten Verfahren zur Reinigung von Toluolsulfamid mittels Alkalis (vgl. S. 355) und die im *D. R. P.* 98030 (*Monnet*) beschriebene Herstellung des Toluolsulfochlorides unter Verwendung von Chlorsulfonsäure.

Technische Darstellung des Saccharins.

I. Verfahren FAHLBERG.

Wie bereits erwähnt, begann FAHLBERG mit der Darstellung von Saccharin 1884 in New York; die eigentliche Fabrikation entwickelte sich dagegen erst ganz allmählich in der von FAHLBERG und LIST 1886 gegründeten Saccharinfabrik in Salbke-Westerhüsen. Es wurde daselbst nach dem im *D. R. P.* 35211 beschriebenen Verfahren gearbeitet, das FAHLBERG ja bereits in seinen Grundzügen aus der gemeinsamen Arbeit mit I. REMSEN kennen gelernt hatte; es galt aber, dieses für einen technischen Betrieb passend auszugestalten, vor allem die geeignetste Apparatur zu schaffen. FAHLBERGs Verfahren bestand in folgendem:

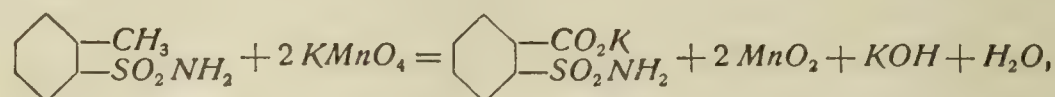
Das Sulfurieren des Toluols, analog der bekannten Benzolsulfurierung, bot wenig Schwierigkeiten; Toluol wird mit gewöhnlicher Schwefelsäure unter andauerndem Rühren in eisernen Apparaten bei einer Temperatur, welche 100° nicht übersteigen darf, so lange behandelt, bis alles Toluol in Reaktion getreten ist. Das Reaktionsgemisch läßt man in kaltes Wasser fließen, stumpft mit Kreide ab, filtriert den Gips ab und führt das Calciumsalz der Toluolsulfosäuren mit Soda in die Natriumsalze über; letztere enthalten nach dem Abdampfen zur Trockne meist 30–50% o-Toluolsulfosäure, der Rest ist das Salz der p-Toluolsulfosäure.

Das trockene Gemisch der o- und p-Salze wird mit Phosphorchlorid gemengt und unter beständigem Umrühren mit Chlor behandelt bei einer Temperatur, welche hart unterhalb des Siedepunktes des Phosphoroxychlorids liegt (also bei 110°). Nach beendigter Reaktion wird das gebildete überschüssige Phosphoroxychlorid abdestilliert, der Rückstand, bestehend aus o- und p-Toluolsulfochlorid, nach erfolgter Abkühlung durch Zentrifugierung in das feste p- und das flüssige o-Toluolsulfochlorid getrennt.

Das für diese Chloriddarstellung nötige Chlor stellte FAHLBERG auf eigenartige Weise her, indem er Chlorkalk mit Phosphoroxychlorid behandelte.

Das flüssige Chlorid wird in geschlossenen Rührkesseln mit Ammoniak oder kohlsaurem Ammoniak in das feste Toluolsulfonsäureamid übergeführt und das gleichzeitig entstandene Chlorammonium durch Auswaschen des Amids mit kaltem Wasser entfernt.

Das Amid wird nun in stark verdünnte Kaliumpermanganatlösung eingetragen, wodurch das Toluolsulfonamid in das Kaliumsalz der o-Sulfaminbenzoesäure übergeführt wird,



wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß das bei der Reaktion entstehende freie Alkali durch allmählichen Zusatz von Säure neutralisiert wird.

Aus der Oxydationslösung wird nach dem Abfiltrieren des Braunsteins durch Übersättigen mit Säure die Anhydro-o-sulfaminbenzoesäure, Saccharin genannt, ausgefällt. Dieses in großen Zügen geschilderte FAHLBERGSche Verfahren war sehr umständlich und nur so lange rentabel, als keine Konkurrenz vorhanden war und daher sehr hohe Preise, 150 Mark für 1 Kilo Saccharin, gezahlt wurden. Das Unangenehmste bei diesem Verfahren sind die vielen Zwischen- und Nebenprodukte; so entsteht bei der Sulfurierung des Toluols ein Gemisch von o- und p-Toluolsulfosäure. Wenn auch die verschiedensten Anstrengungen gemacht wurden, Wege zu finden zur bequemen Trennung dieser beiden Toluolsulfosäuren oder ihrer Salze oder der aus diesen gebildeten Chloride, Amide und Oxydationsprodukte (vgl. FAHLBERGS *D. R. P.* 64624, 103298, 103943, 103299, ferner die Patente anderer Forscher *D. R. P.* 57391, 87287, 95338, 96106, 133919, 137935, 154655, welche bereits beschrieben wurden), so gelang es doch nicht, reines Saccharin zu erhalten.

Außerdem ist das Arbeiten mit Phosphorchlorid und Chlor bei Temperaturen von über 100° mit großen Schwierigkeiten verbunden, zumal das bei dieser Reaktion entstehende Toluolsulfosäurechlorid, das bei gewöhnlicher Temperatur bereits einen sehr unangenehmen Geruch verbreitet, das Arbeiten auch nicht erleichtert.

II. Verfahren der chem. Fabrik von Heyden in Radebeul bei Dresden.

Als das von A. HEMPEL vorgeschlagene o-Thiokresolverfahren (S. 348) wegen der damit verbundenen Geruchsbelästigung von *Heyden* fallen gelassen werden mußte, wurden Ende 1890 Versuche zur Darstellung von Toluolsulfochlorid aus Toluol und Chlorsulfonsäure angestellt, und bereits im April 1891 begann eine fabrikmäßige Darstellung des Chlorides. Zu dieser Zeit war Chlorsulfonsäure noch ein selten und wenig gebrauchtes Produkt, das nur von wenigen Fabriken erzeugt wurde; ihr Preis war deshalb sehr hoch, 100 kg 440 M. Es mußte daher die eigene Fabrikation der Chlorsulfonsäure in Angriff genommen werden, die sich bekanntlich aus Schwefelsäureanhydrid und Chlorwasserstoff gewinnen läßt.

1. Herstellung von Chlorsulfonsäure.

Die Fabrikation des SO_3 wurde zu damaliger Zeit nur von JOH. DAV. STARK in Prag und der Freiburger Hütte bei Freiberg in Sachsen betrieben. Als Ausgangsprodukt für die Chlorsulfonsäurefabrikation stand also zunächst das Freiburger SO_3 , später auch das der BASF zur Verfügung, u. zw. in Weißblechbüchsen von 50 kg Inhalt. Zur Behandlung mit Salzsäuregas wurden 300 kg des in Stücke geschlagenen SO_3 in gußeiserne Kessel (Abb. 198) eingefüllt, worauf trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Beide Komponenten vereinigen sich unter starker Wärmeabgabe, so

daß in kurzer Zeit das gesamte SO_3 geschmolzen ist und das Zuleitungsrohr des Chlorwasserstoffs in die Flüssigkeit eingetaucht werden kann. Man stellt eine Anzahl solcher Absorptionskessel hintereinander auf und läßt das Salzsäuregas hindurchströmen. Nach vollendeter Salzsäure-Absorption, erkennbar an der eingetretenen Abkühlung der Apparate, wird die Chlorsulfonsäure mittels Druckluft in Vorratsbehälter befördert. Dabei bleibt stets ein Teil davon in den Absorptionskesseln zurück; das war von Vorteil, weil bei neuer Beschickung mit SO_3 sich dieses in dem Rückstande von Chlorsulfonsäure schnell auflöst, vor allem sobald beim Einleiten von Salzsäuregas Erwärmung eintritt.

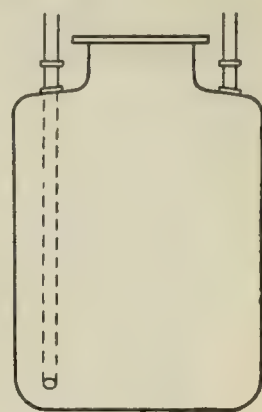


Abb. 198.

Es ist also vollständig überflüssig, das SO_3 vorher in Chlorsulfonsäure aufzulösen oder gasförmiges SO_3 und HCl in Chlorsulfonsäure einzuleiten, wie es das *D. R. P.* 228424 der SACCHARINFABRIK A.-G. VORM. FAHLBERG, LIST & CO., Salbke-Westerhüsen angibt.

Für die jetzt so zahlreichen und rationell arbeitenden Schwefelsäureanhydridfabriken ist es am vorteilhaftesten, wenn sie die Chlorsulfonsäurefabrikation selbst in

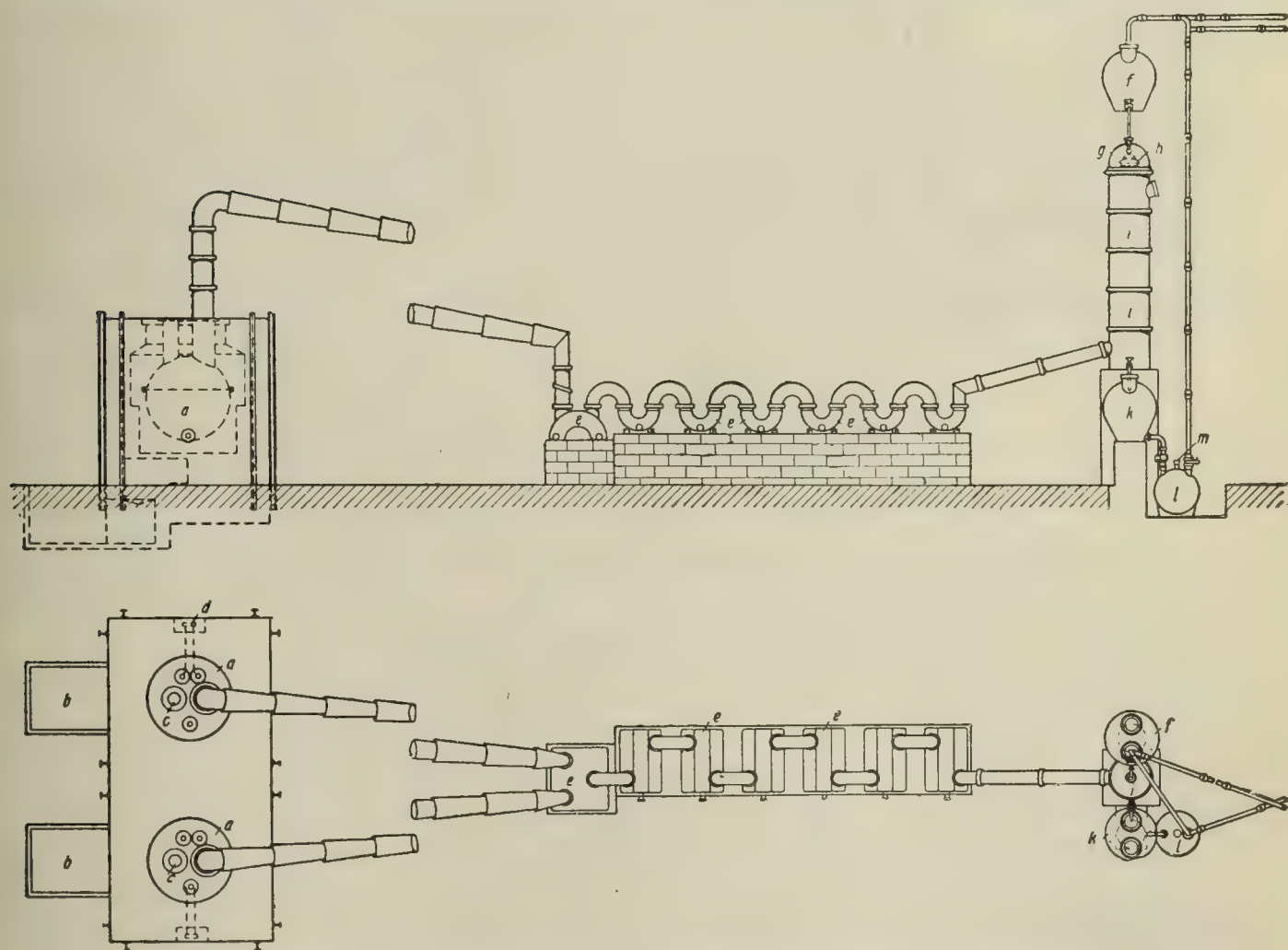


Abb. 199. Anlage zur Erzeugung und Trocknung von 500 kg Salzsäuregas.

a Retorte; *b* Feuerung; *c* Mannlochstutzen; *d* Ablaufstutzen; *e* Cellariusgefäße; *f* oberes Reservoir; *g* Haube; *h* Verteiler; *i* Trockenturm LUNGE-ROHRMANN; *k* unteres Reservoir; *m* Drucklufteintritt.

die Hand nehmen, u. zw. ist es am rentabelsten, als Reaktionsraum nicht Kessel, sondern gußeiserne, mit Wasserkühlmantel versehene Reaktionstürme zu verwenden, in welchen die SO_3 -Gase oben und die HCl -Gase unten eingeführt werden, während die gebildete Chlorsulfonsäure nach unten in Montejus fließt.

Erwähnt sei noch, daß einige Fabriken zur Darstellung der Chlorsulfonsäure Salzsäuregas bis zur Sättigung des SO_3 in Oleum einleiteten und aus der Mischung die Chlorsulfonsäure durch Destillation isolierten; dieses Verfahren ist nicht vorteilhaft und erfordert viel Heizmittel.

Daß das zur Chlorsulfonsäure-Darstellung zu verwendende Salzsäuregas absolut trocken sein muß, ist selbstverständlich. Am billigsten erhält man es aus Kochsalz und Schwefelsäure auf bekannte Weise, worauf das Gas zur Trocknung mit *konz.* Schwefelsäure berieselte Chamottetürme passiert.

In gußeisernen säurebeständigen Retorten wird Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt, wobei Salzsäuregas entweicht und Bisulfat als Rückstand hinterbleibt.

Abb. 199 veranschaulicht eine solche Anlage zum Entwickeln und Trocknen von Salzsäuregas. In neuester Zeit verwendet man kleinere Retorten, Abb. 200, bei welchen das Salz und die Schwefelsäure kontinuierlich in kleinen Portionen eingetragen und das Bisulfat kontinuierlich abgeführt wird.

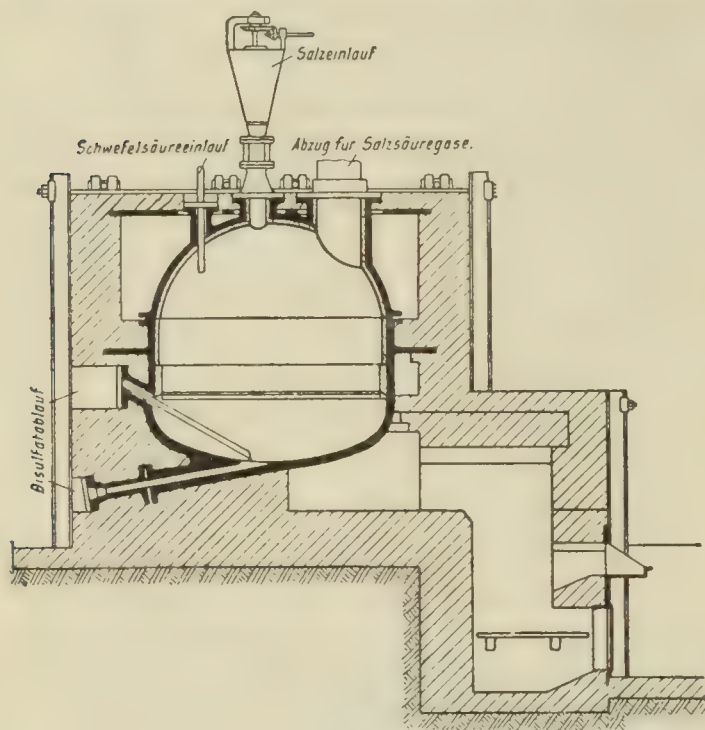
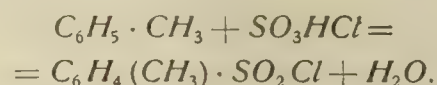


Abb. 200.

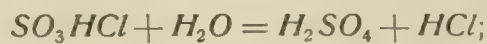
Bei dem Arbeiten mit SO_3 , HCl und Chlorsulfonsäure in großen Chargen müssen die Apparate sehr sorgfältig konstruiert und gut verschlossen sein, der Fabrikationsraum muß gute Ventilation aufweisen; Verbandmaterial und Brandöl müssen zur Hand sein, damit bei vorkommenden Verletzungen durch die stark ätzende Chlorsulfonsäure sofort Linderung geschaffen werden kann.

2. Herstellung von Toluolsulfochlorid.

Chlorsulfonsäure wirkt auf Toluol in folgender Weise:



Das neben dem Toluolsulfochlorid entstandene Wasser setzt sich mit Chlorsulfonsäure um:



infolgedessen sind auf 1 Mol. Toluol 2 Mol. SO_3HCl nötig. Damit die gebildete Schwefelsäure nicht sulfurierend auf Toluol einwirke, muß die Temperatur so niedrig wie möglich gehalten werden; auch ist es vorteilhaft, Chlorsulfonsäure im Überschuß anzuwenden, um möglichst viel o- und weniger p-Verbindung zu erhalten und die Bildung freier Sulfosäuren und Sulfone ganz zu vermeiden.

Nachdem bei *Heyden* bereits seit Jahren Toluolsulfochlorid aus Toluol und Chlorsulfonsäure in regelrechtem Fabrikbetrieb hergestellt worden war, ließ sich *Monnet* ein Verfahren patentieren, *D. R. P.* 98030, zur Darstellung von Sulfochloriden des Toluols, welches am 4. August 1894 angemeldet, aber erst 1898 erteilt wurde und völlig identisch ist mit dem von *Heyden*. Es fordert die Darstellung von Sulfochloriden des Toluols durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure in mindestens vierfacher Gewichtsmenge auf Toluol bei niedriger Temperatur, zweckmäßig unterhalb $+5^\circ$.

In 400 kg auf 0° abgekühlte Chlorsulfonsäure läßt man nach diesem Patent unter Rühren langsam 100 kg Toluol einfließen bei einer $+5^\circ$ nicht übersteigenden Temperatur und rührt 12 Stunden das Gemisch bei 5° . Man gießt auf Eis und trennt die flüssig gebliebenen Sulfochloride

durch Dekantieren ab. Nach 12stündiger Abkühlung auf -20° trennt man das krystallisierbare p-Chlorid von dem flüssigen Chlorid durch Absaugen. Die Menge des flüssigen Chlorids beträgt 60% der theoretisch möglichen Ausbeute.

Das Verfahren wird in dieser Form auch heute noch technisch durchgeführt, nur vermindert man die Chlorsulfonsäuremenge auf ca. 350 T.

Um eine kräftigere Abkühlung während des Toluolzuflusses in die Chlorsulfonsäure zu erreichen, ist der Chloridrührkessel mit einem Kühlmantel umgeben, in welchem Kühlflüssigkeit von -10 bis -15° zirkuliert (Abb. 201), oder man nimmt einen gußeisernen Chloridkessel, welcher nach A. HEMPEL homogen eingegossene Kühlschlangen enthält, durch welche von einer Kältemaschine flüssiges Kohlendioxyd unter Entspannung befördert wird, so daß ohne Benutzung eines Kälteübertragungsmittels sehr energische, direkte Kühlung erzielt wird.

Auch zur Abkühlung des auf Eis gedrückten Kesselinhaltes wird am besten ein mit homogen eingegossenen Kühlschlangen versehener Kühlkessel aus Hartblei, System A. HEMPEL, benutzt, so daß auch kräftige äußere Kühlung durch flüssige Kohlensäure möglich ist, wodurch bereits hier das allermeiste p-Chlorid ausfriert.

Die Salzsäuregasentwicklung in dem Chloridkessel findet entsprechend dem Zufluß des Toluols statt; damit hierbei kein Druck auftreten kann, muß die Toluolzugabe sehr langsam in kleinen Partien erfolgen; vor allem ist ein gutes Rühr- und Mischwerk nötig, damit das einfließende Toluol sofort in Reaktion treten kann. Beim Aussetzen des Rührwerks ist die Toluolzufuhr abzustellen, sonst sammelt sich das Toluol, weil spezifisch sehr leicht, auf der Oberfläche des Chlorid-Chlorsulfosäuregemisches an und führt dann beim Wiederanstellen des Rührwerkes zur plötzlichen Entbindung großer Mengen von Salzsäuregas, wobei schon Explosionen des Chloridkessels und schwere Verletzungen der Arbeiter eingetreten sind.

Der bei der Toluolsulfochloridbildung frei werdende Chlorwasserstoff ist absolut trocken; man leitet ihn in den Chlorsulfonsäure-Absorptionsturm, um ihn dort mit SO_3 -Gasen in Chlorsulfonsäure zurückzuverwandeln.

Beim Eingießen des Chloridkesselinhaltes, welcher neben den Chloriden und der gebildeten Schwefelsäure die überschüssige Chlorsulfonsäure enthält, in den mit Eisstücken halb gefüllten geschlossenen Kühlapparat wird die Chlorsulfonsäure in Schwefelsäure und Salzsäure zerlegt. Das freigewordene feuchte Salzsäuregas wird in dem Schwefelsäure-trockenturm vollständig getrocknet und wieder auf Chlorsulfonsäure verarbeitet oder in Kondensationsanlagen zu Salzsäure verdichtet.

Die von den Chloriden abfallende Schwefelsäure kann verschiedene Verwendung finden; am besten für Düngezwecke. Vgl. auch *D. R. P.* 224386, wonach das Chloridreaktionsgemisch nicht auf Eiswasser gegossen, sondern mit wenig Wasser versetzt werden soll, wobei natürlich eine stärkere Schwefelsäure erhalten wird.

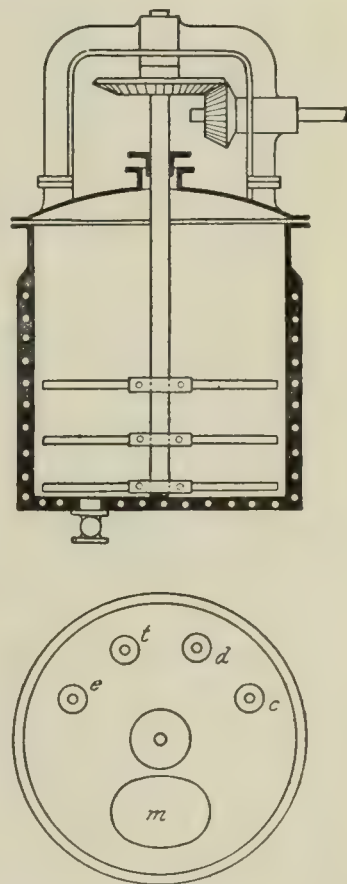


Abb. 201. Chloridkessel

m Mannloch; *e* Stutzen für den Einlauf der Chlorsulfonsäure; *c* Stutzen für die entweichende Salzsäure; *t* Stutzen für das Thermometer; *d* Stutzen für das Manometer.

Die Trennung des flüssigen o-Toluolsulfochlorids von der festen p-Verbindung kann aut Vakuumnutschen, besser in geschlossenen, mit Ventilation versehenen Zentrifugen vorgenommen werden.

Sehr lästig, nicht bloß für die Arbeiter, sondern auch für ihre Familien und für die Nachbarschaft ist die Toluolsulfosäurechloridfabrikation infolge des äußerst unangenehmen, in die Haut eindringenden Geruches, welcher den damit Beschäftigten den Appetit raubt und ihnen den Verkehr mit Menschen unmöglich macht, wenn nicht durch fleißiges Baden, Kleiderwechsel und Parfümieren einigermaßen Abhilfe geschaffen wird.

Das beim Zusammenbringen mit Eis im Kühlkessel erhaltene flüssige Chlorid ist durchaus keine reine o-Verbindung, es muß noch einen Ausfrierprozeß durchmachen, um endlich ein technisches Produkt von 70–80 % o- und 30–20 % p-Toluolsulfochlorid zu ergeben. Dieses wird weiter auf Amid verarbeitet, da man noch keine billige Methode gefunden hat, sämtliche p-Verbindung aus dem flüssigen Chlorid zu entfernen; denn das Verfahren des *D. R. P.* 95338 von MAJERT & EBERS in Grünau ist technisch nicht gut ausführbar und liefert auch kein völlig reines Produkt.

Wenn auch nach dem Toluolsulfochlorid-Verfahren, welches zuerst von *Heyden* ausgearbeitet und technisch verwertet wurde und heute von allen Saccharinfabriken, seit 1907 auch von der SACCHARINFABRIK A.-G. VORM. FAHLBERG, LIST & CO. benutzt wird, nicht die reine o-Verbindung resultiert, so ist es trotzdem bedeutend einfacher und billiger als das FAHLBERGSche Verfahren, welches, bevor es zu den Chloriden gelangt, 4 verschiedene Operationen erfordert und überall die lästige p-Verbindung mit zu bewältigen hat, während nach dem Verfahren *Heyden* nur eine Operation nötig ist.

FAHLBERG war zwar schwer zu überzeugen, daß sein Chloridverfahren wirtschaftlich bedeutend ungünstiger sei (dazu bedurfte es erst der vielen gerichtlichen Gutachten anlässlich des 5jährigen Saccharin-Patentprozesses FAHLBERG contra *Heyden*, der von FAHLBERG angestrengt und in allen Instanzen verloren wurde), aber er gab es doch auf und kaufte bis zum Jahre 1907 reines Amid. Nach seinem 1907 erfolgten Rücktritt von der Leitung der Saccharinfabrik wurde dann in Salbke-Westerhüsen das Chlorsulfonsäure-Chloridverfahren mit eigener Chlorsulfonsäureerzeugung eingerichtet.

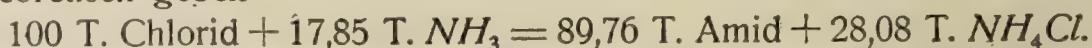
Für das bei diesem Verfahren abfallende lästige p-Toluolsulfochlorid war früher wenig Verwendung vorhanden; die Überführung desselben durch überhitzten Wasserdampf in Toluol war ebensowenig lohnend wie das Schmelzen mit Ätzkali zu p-Kresol. Heute wird ein großer Teil desselben zur Herstellung von Essigsäureanhydrid nach dem *D. R. P.* 123052 (*Heyden*) und auch für gewisse Reaktionen an Stelle von Essigsäure benutzt (vgl. Band I, 164 unter Acylieren).

o-Toluolsulfochlorid ist flüssig Kp_{10} 126°; D_{17} 1,3443, leicht löslich in Alkohol.

p-Toluolsulfochlorid bildet farblose Krystalle vom *Schmelzp.* 69°. Durch überhitzten Dampf wird bei Gegenwart von Schwefelsäure aus o- und p-Chlorid Toluol regeneriert.

3. Amidfabrikation.

Theoretisch geben



Bei richtigem Arbeiten liefert diese Umsetzung in der Praxis auch fast theoretische Ausbeuten an Rohamid, und die Verluste treten erst ein bei den Arbeiten zur Ent-

fernung des p-Toluolsulfamids aus dem Rohamid, welches nur ca. 75 % der o-Verbindung enthält.

Das Arbeiten mit festem Ammoniumcarbonat wird nicht mehr ausgeführt; es ist viel zu teuer und gibt eine träge Reaktion gegenüber dem flüssigen oder gasförmigen Ammoniak.

In einem zylindrischen, mit Kühlmantel und Rührwerk versehenen Kessel wird das Chlorid mit dem Ammoniak unter Kühlen und Rühren unter geringem Druck so lange behandelt, bis alles Chlorid verschwunden ist, was man am Geruch und an der Beschaffenheit des Reaktionsproduktes genau erkennen kann. Das resultierende Rohamid stellt ein mehliges, gelbliches Pulver dar; zur Entfernung des Chlorammoniums wird das Rohamid im Amidkessel unter Rühren mit wenig kaltem Wasser behandelt. Aus der abfiltrierten wässrigen Lösung, welche die Hälfte des zum Ansatz verarbeiteten Ammoniaks in Form von Chlorammonium enthält, wird mittels Kalkes das Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Destillation und Kondensation zurückgewonnen.

Das vom Chlorammonium befreite Rohamid wird nun nach den Verfahren *Heyden, D. R. P. 76881* und *77435* gereinigt. Nach dem ersten Verfahren löst man es in verdünnter Natronlauge, u. zw. benutzt man zu 170 kg rohem Toluolsulfamid eine Lösung von 40 kg Ätznatron in 300–500 T. Wasser, die man unter Umrühren zufließen läßt. Hierauf filtriert man von Unreinigkeiten und ev. vorhandenen Sulfonen ab und fällt das Filtrat partiell mit 153 kg 20% iger Salzsäure, wodurch zuerst fast reines o- und dann ein an o-Toluolsulfamid angereichertes Amid ausfällt. Umgekehrt kann man das Rohamid partiell mit Natronlauge behandeln, wobei zuerst das stärker saure p-Amid und dann das schwächer saure o-Toluolsulfamid in Lösung geht. Fällt man die zuletzt erhaltene, an o-Amid reiche Lösung partiell mit Mineralsäure, so gibt die erste Fällung ein o-Amid, das nur noch wenige Prozente der p-Verbindung enthält. Das *D. R. P. 77435* verwendet die verschiedene Löslichkeit der Alkalisalze der o- und p-Toluolsulfamide zur Trennung derselben; das Natriumsalz der o-Verbindung ist schwerer löslich als das p-Salz und krystallisiert daher beim Eindampfen der o- und p-Verbindung enthaltenden Lösungen zuerst aus.

Ob die in den *D. R. P. 154655* von R. BARGE und *D. R. P. 133919 (M. L. B.)* beschriebenen Amid-Trennungungsverfahren technisch ausgeführt worden sind, ist unbekannt; jedenfalls besitzen sie keine Vorteile gegenüber dem Verfahren des *D. R. P. 76881*.

Für die Saccharingewinnung muß unbedingt danach getrachtet werden, das o-Toluolsulfamid vor der Oxydation so rein als möglich zu erhalten, damit man nicht nötig hat, für die p-Verbindung das teure Permanganat zu verbrauchen und dann die nutzlose p-Sulfaminbenzoessäure durch umständliches Reinigen aus dem Saccharin zu entfernen.

Deshalb unterzieht man das mittels partieller Lösung oder Fällung angereicherte o-Toluolsulfamid noch einer weiteren Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei fast chemisch reines Toluolsulfamid erhalten wird.

Das o-Toluolsulfamid schmilzt bei 154° und bildet farblose Blättchen; es löst sich leicht in Ätzalkalilauge, in Kalk- und Barytwasser auf unter Bildung der entsprechenden Salze, aus denen es schon durch die Kohlensäure der Luft gefällt wird.

Das p-Toluolsulfamid, *Schmelzpt. 137°*, ist leichter löslich als die o-Verbindung und besitzt stärkere Acidität; es ist ein lästiges Abfallprodukt, das als Campherersatz in der Celluloidindustrie geringe Verwendung findet.

4. Oxydation.

Sie erfolgt ähnlich, wie Seite 350 beschrieben ist. Es ist darauf zu achten, daß bei niedriger Temperatur (40–50°) gearbeitet wird, um mindestens 90 % Ausbeute an Saccharin zu erzielen.

Gelangt reines, aus Alkohol umkrystallisiertes o-Toluolsulfamid zur Oxydation, so wird sofort reine Anhydro-o-sulfaminbenzoesäure erhalten. Man erspart sich dann auch die mühsame Entfernung der p-Sulfaminbenzoesäure. Bei der Oxydation des o-Toluolsulfamids zu Saccharin entsteht stets ein geringerer Prozentsatz o-Sulfaminbenzoesäure u. zw. umsomehr, je höher die Reaktionstemperatur gehalten und je schneller das Permanganat zugesetzt wird.

Zu Beginn der Saccharinfabrikation kam Saccharin in den Handel, welches trotz seines hohen Preises meist nur 60–65 % Sulfinid und 35–40 % p-Sulfaminbenzoesäure enthielt. Erst in der Mitte der Neunzigerjahre des vorigen Jahrhunderts kam, veranlaßt durch die neue Konkurrenz, 90–100 % iges, schwerlösliches Saccharin, Sulfinid genannt, und auch ein leichtlösliches, mit 2 Mol. H_2O krystallisierendes Saccharin-Natrium, die Crystallose Heyden, auf den Markt. Auch die Tablettenfabrikation nahm zu dieser Zeit einen mächtigen Aufschwung; vor allem erzielten die 0,5 g-Tabletten infolge riesiger Reklame einen großen Umsatz.

Reines Saccharin, Anhydro-o-sulfaminbenzoesäure, krystallisiert in rhombischen Blättchen aus Wasser, aus Essigsäure und Alkohol in dicken Prismen und aus Aceton in großen monoklinen Krystallen, welche beim Zerschlagen starke Phosphoreszenz zeigen. *Schmelzp.* 224° unter teilweiser Zersetzung; im Vakuum sublimiert es unzersetzt in langen dünnen dreiseitigen Tafeln. Verbrennungswärme pro g beträgt 4751,3 Cal. Löslichkeit in kaltem Wasser 1:250, in kaltem Äthylalkohol 1:40, in heißem Benzol 1:221, in kaltem Benzol 1:1904.

Saccharin verhält sich wie eine starke Säure; es zersetzt Carbonate und Acetate unter Bildung von Salzen. Auch mit Ammoniak und organischen Basen bildet es Salze. Alle Salze des Saccharins, auch die der Schwermetalle, sind intensiv süß. Nur das Natriumsalz, welches mit 2 Mol. Krystallwasser derbe rhombische Tafeln oder gut ausgebildete Prismen (letztere nur nach dem Krystallisationsverfahren von BOCK zu erhalten) bildet, hat technische Verwendung gefunden. Das Kaliumsalz krystallisiert nur mit 1 Mol. Krystallwasser. Das Silbersalz bildet lange weiße Nadeln. Während alle Salze des Saccharins Süßstoffe darstellen, sind die Ester der o-Sulfaminbenzoesäure geschmacklose, farblose, in Wasser unlösliche Stoffe, die aber schon bei gelindem Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung von Alkohol in Saccharin übergehen.

Auch die o-Sulfaminbenzoesäure ist ein geschmackloser Stoff.

Die Wertbestimmung eines Saccharins erfolgt durch Bestimmung seines Stickstoffgehaltes auf folgende Weise:

5 g Saccharin werden mit 250 ccm Wasser und 15 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit alkalisch gemacht, dann das Ammoniak in einer Vorlage, die mit 70 ccm $\frac{n}{2}H_2SO_4$ beschickt ist, aufgefangen. Die Schwefelsäure wird mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge zurücktitriert. Die verbrauchten ccm, mit 1,83 multipliziert, ergeben den Prozentgehalt an Sulfinid.

Die Süßkraft wird durch Vergleich mit einer bestimmten Menge reinsten Rohrzuckers in wässriger Lösung bestimmt, jedoch macht diese Methode keinen Anspruch auf Genauigkeit. Der Nachweis kleinerer Mengen Saccharin in Nahrungsmitteln gründet sich auf die Eigenschaft des Saccharins, im Gegensatz zu sämtlichen Zuckerarten sich leicht in Äther oder Petroläther aufzulösen. Die zu untersuchenden Substanzen extrahiert man im Soxhletapparat und prüft den Rückstand der ätherischen Lösung auf Geschmack oder führt ihn in die chemisch leicht nachweisbare Salicylsäure über (vgl. auch *Ch. Ztrbl.* 35, 105; *Z. anal. Ch.* 36, 534 [1897]; *Z. angew. Ch.* 9, 494 [1896]).

Wirtschaftliches.

Die Saccharinfabrikation zeigte von 1888 bis zum Jahre 1902 eine mächtig steigende Entwicklung; der ersten, von FAHLBERG im Jahre 1886 in Salbke-Westerhüsen errichteten Saccharinfabrik folgte 1890/91 die von Heyden in Radebeul bei

Dresden, und 1902 beschäftigten sich bereits 6 Fabriken mit der Darstellung dieses Süßstoffes; die Produktion von Saccharin, welches damals zu den zollfreien chemischen Fabrikaten für Handel und Gewerbe zählte, betrug im Jahre 1888: 5188 *kg* und im Jahre 1900/01 bereits 189734 *kg*. Nimmt man die Süßkraft zu 550 derjenigen von Rübenzucker an, so entspricht das für das Jahr 1900/01: 1043537 *dz* Rohrzuckerwert oder $\frac{1}{17}$ der gesamten damaligen Zuckerproduktion Deutschlands (19791180 *dz* Rohrzucker = 17812062 *dz* Raffinade).

Daß bei diesem gewaltigen Anwachsen des Saccharinkonsums die Rübenzuckerfabrikanten, aufmerksam gemacht durch die lärmende, maßlose Reklame der Süßstofffabrikanten und ihrer Agenten, welche Saccharin als den Zucker des armen Mannes bezeichneten, nicht ruhig bleiben konnten, ist selbstverständlich, und so begann bald der Kampf. Das Saccharin wurde zunächst als schädlich, giftig hingestellt, das Publikum wurde vor dem Gebrauche gewarnt. Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß über das chemisch-physiologische Verhalten des Saccharins, seine Wirkung auf den tierischen und menschlichen Organismus von den angesehensten Fachleuten fast aller Länder die sorgfältigsten Untersuchungen angestellt worden sind und das übereinstimmende Resultat ergeben haben: Saccharin ist vollständig unschädlich; es wird aus dem Organismus unverändert und unzer setzt schon nach kurzer Zeit durch den Harn und die Faeces ausgeschieden. Ein Nährwert kommt dem Saccharin hiernach nicht zu. In größerer Konzentration zeigt Saccharin eine antiseptische und gärungshemmende Wirkung. Trotz dieser, abgesehen von dem Mangel an Nährwert, dem Saccharin günstigen Urteile vermochten die deutschen Rübenzuckerinteressenten im Jahre 1898 das Saccharingesetz durchzubringen, welches im § 2 die Verwendung künstlicher Süßstoffe bei der Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln als Verfälschung bezeichnet und im § 3 folgende Verbote anführt:

1. Künstliche Süßstoffe bei der gewerbsmäßigen Herstellung von Bier, Wein oder weinähnlichen Getränken, von Fruchtsäften, Konserven und Likören sowie von Zucker- oder Stärkesirupen zu verwenden.

2. Nahrungs- und Genußmittel der unter 1 gedachten Art, welchen künstliche Süßstoffe zugesetzt sind, zu verkaufen oder feilzubieten.

Trotz dieses dem Saccharinkonsum sehr nachteiligen Gesetzes stieg die Produktion des Süßstoffes weiter, bis endlich die deutsche Regierung, veranlaßt vorwiegend durch wirtschaftliche Gründe — Mindereinnahme an Zuckersteuer — aber auch aus sozialer Fürsorge, um die Unterschlebung des keinen Nährwert besitzenden Saccharins an Stelle von hohem Nährwert enthaltendem Zucker zu verhindern, die Fabrikation künstlicher Süßstoffe nur in beschränktem Maße und unter staatlicher Kontrolle erlaubte (vgl. das Süßstoffgesetz vom Jahre 1902).

§ 1 enthält die Begriffsbestimmung: Süßstoffe sind alle auf künstlichem Wege gewonnenen Substanzen, welche als Süßmittel dienen können und eine höhere Süßkraft als raffinierter Rohr- oder Rübenzucker, aber nicht entsprechenden Nährwert besitzen.

§ 2 enthält das Verbot, Süßstoffe herzustellen oder sie aus dem Auslande einzuführen und Süßstoffe oder süßstoffhaltige Nahrungsmittel zu verkaufen oder feilzuhalten.

§ 3 und 5 enthalten Ausnahmen dieser Verbote bezüglich Herstellung, Einfuhr, Verwendung und Verkauf der Süßstoffe.

Die Herstellung von Süßstoff wird der SACCHARINFABRIK A.-G., VORM. FAHLBERG, LIST & CO., Salbke-Westerhüsen, übertragen. Für den inländischen Bedarf ist vom Bundesrate der Preis für die einzelnen in der Fabrik hergestellten Süßstoffarten festgelegt worden. Er beträgt für

1 <i>kg</i> raffiniertes Saccharin (100%) 550fach süß . . .	M. 30,—,
1 „ leicht lösliches raffiniertes Saccharin, 475fach süß „ . . .	28,—,
1 „ Krystalsaccharin, 450fach süß	25,—,
1 „ Saccharintäfelchen Nr. I, 110fach süß	15,75,
100 Glasröhrchen mit je 25 Stück Saccharintäfelchen „ . . .	9,—.

Diese Preise entsprechen ungefähr den 1902 gültigen Handelspreisen. Die Überwachung der Fabrikation erfolgt durch Zollbeamte, sie erstreckt sich auf Bezug und Verwendung der Rohstoffe, Verbleib und den Verkaufspreis des Süßstoffes. Die Abgabe von Süßstoff erfolgt nach ähnlichen Grundsätzen, wie sie für die Abgabe von Salz aus den Salzbergwerken gelten, mittels Bezugsscheins und Bestellzettels an die Bezugsberechtigten (Apotheker, ferner Personen die den Süßstoff zu wissenschaftlichen Zwecken verwenden wollen, oder Gewerbetreibende, die den Süßstoff benötigen zu Waren, für welche der Zusatz von Süßstoff aus einem die Verwendung von Zucker ausschließendem Grunde erforderlich ist). Der Verkauf und das Feilhalten des Süßstoffes wird ausschließlich auf die Apotheken beschränkt.

Die durch dieses Gesetz stillgelegten Saccharinfabriken von *Heyden, Bayer, M. L. B., Riedel, VORSTER & GRÜNEBERG* in Staßfurt wurden von der Regierung mit einer Gesamtsumme von 3 950 760 M. je nach ihrer Produktionsquote abgefunden.

Da auch andere Länder dem Beispiele Deutschlands folgten und die Herstellung von Süßstoff teils ganz verboten, teils den Verkauf auf die Apotheken beschränkten, während einzelne Länder hohe Einfuhrzölle einführten, z. B.

Italien	M. 800 pro 100 kg Saccharin
Portugal	" 8361 " 100 " "
Vereinigte Staaten	" 1400 " 100 " "
Großbritannien	" 4105 " 100 " "

so wurde der Konsum von Saccharin immer mehr beschränkt.

In Deutschland, Frankreich und der Türkei ist die Einfuhr von Süßstoff ganz verboten. Die einst so blühende deutsche Saccharinindustrie war vernichtet worden; das Ausland zog daraus seinen Nutzen, vor allem die Schweiz. In diesem Lande war bereits Mitte der Neunzigerjahre die erste Saccharinfabrik, *CHEM. FABRIK BRUGG, VORM. ZIMMERMANN*, in Brugg, entstanden, u. zw. durch *ZIMMERMANN*, einen früheren Chemiker der Firma *Monnet*, welche seit mehreren Jahren Saccharin fabriziert hatte.

Von technischen Beamten der *Monnetschen* und der *Brugger* Saccharinfabrik sind dann später auch die meisten anderen Schweizer Saccharinfabriken eingerichtet worden. Merkwürdigerweise besitzt England, das mit seinen Kolonien auch heute noch der größte Saccharinkonsument ist, keine eigene Saccharinfabrik; *FAHLBERG* hatte es verstanden, dieses Land rechtzeitig für sich allein zu sichern. Nach der englischen Fachzeitschrift *Chemicals and Drugs* hatte die Firma *WILSON, SALOMON & CO., Ltd. London*, von *FAHLBERG, LIST & CO.* die Berechtigung zur Saccharinfabrikation für 1 Mill. M. gekauft unter der Bedingung, daß sie von *FAHLBERG* so lange Saccharin zum Preise von 40 M. pro kg pur. und 60 M. für puriss. erhalten sollte, bis sie imstande wäre, ihren Bedarf durch eigene Fabrikation zu decken. Die Londoner Firma hatte sich außerdem verpflichten müssen, einen Mitinhaber der deutschen Firma als leitenden Chemiker anzustellen. Beide Firmen gerieten bald in einen Prozeß, einigten sich aber wieder; später kam es zur Gründung der *SACCHARIN CORPORATION* in London, welche durch Ankauf sämtlicher englischen Patente sich jede Konkurrenz in Saccharin für England und Kolonien fernhielt und bei der Regierung einen Einfuhrzoll von 41,05 M. pro kg durchsetzte. Selbst fabriziert hat diese Korporation, welcher *FAHLBERG, LIST & CO.* angehört, in England nie.

Durch das gesetzliche Stillegen der verschiedenen deutschen Saccharinfabriken wurden diese entweder veranlaßt, die Fabrikation in das Ausland (Schweiz und Amerika) zu verlegen oder wenigstens für die Zwischenprodukte, wie o-Toluolsulfamid, Absatz zu suchen; sie fanden ihn bei einer Reihe kleiner Fabriken, welche während der letzten Jahre im Auslande (Schweiz, Holland, Transvaal, Ungarn und vor allem in Rußland) entstanden waren und das gekaufte o-Toluolsulfamid durch Oxydation in Saccharin überführten.

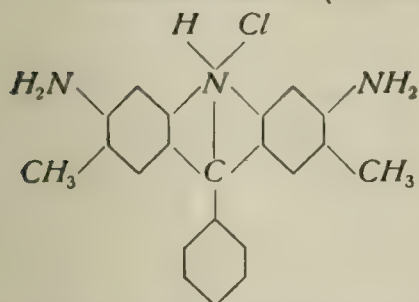
Seit einiger Zeit aber sind die Amidlieferungen, vermutlich unter dem Einfluß der bestehenden Saccharinkonvention, an diese kleinen Saccharinfabriken eingestellt worden, so daß diese den Betrieb aufzugeben oder die eigene Fabrikation des Toluolsulfamids aufzunehmen gezwungen waren.

Eine sehr unliebsame Begleiterscheinung des Saccharinverbotes oder Saccharinzolles bildet der lebhafteste Saccharinschmuggel trotz der darauf stehenden hohen Strafen. Auf jede mögliche und unmögliche, oft sehr originelle Weise wird das Saccharin in die Verbots- und Zollländer eingeschmuggelt; zahlreiche Prozesse beleuchten die erfinderischen Maßnahmen der Schmuggler und ihre Schleichwege. Zumeist wird das Saccharin falsch deklariert, oft in Kisten mit Doppelboden oder in Fässern mit Doppelfaß, umgeben von anderen, zollfreien Stoffen, versendet. Wiederholt hat man sogar Leichenzüge über die Grenze veranstaltet, bei denen die Särge Saccharin statt der Toten enthielten. So wurden im Oktober 1913 in der

Gasanstalt von Feldkirch 7000 kg Saccharin im Werte von 150 000 M., welche an der schweizerischen Grenze den Schmugglern abgenommen worden waren, von Zollbeamten verbrannt. Diese Tatsache läßt ahnen, wieviel eingeschmuggeltes Saccharin sich der Entdeckung wohl entziehen mag. Die vielen Saccharinfabriken aber leiden unter der Überproduktion, die Preise sinken immer mehr und betragen nur noch 10 M.; die einst so ertragnisreiche Industrie geht immer mehr dem Verfall entgegen, und ihre Hoffnung, daß Saccharingesetze und Saccharinzölle jemals wieder aufgehoben werden, wird sich wohl nie erfüllen.

A. Hempel.

Benzoflavin (*Griesheim*), 1887 von RUDOLPH aufgefundener basischer Acridin-



farbstoff, dargestellt durch: 1. Kondensation von Benzaldehyd mit m-Toluyldiamin; 2. Abspaltung von Ammoniak durch Erhitzen mit Salzsäure im Druckkessel; 3. Oxydation des gebildeten Diaminoditolylhydroacridins mit Eisenchlorid zum Farbstoff, *D. R. P.* 43714, 43720, 45294, 45298 (*Friedländer* 2, 104, 106, 108). Braungelbes Pulver, in Wasser schwer, in Alkohol

leicht mit grüner Fluoreszenz löslich, färbt Baumwolle ungebeizt und tanniert, dient besonders im Kattundruck.

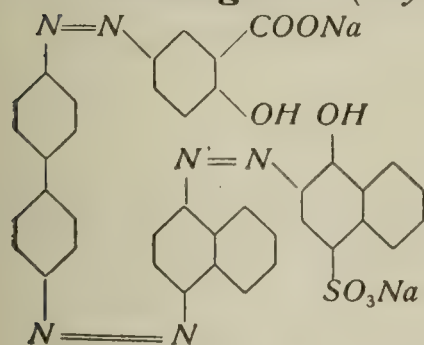
Ristenpart.

Benzoformfarben (*Bayer*), 1912, sind Benzidinfarbstoffe, die in der üblichen Weise mit Glaubersalz und Soda gefärbt und gespült, dann aber mit 2% techn. Formaldehyd 20–30 Min. bei 60° oder eine halbe Stunde kalt nachbehandelt und gespült werden. Diese Nachbehandlung bewirkt eine sehr gute Waschechtheit, außerdem besitzen die Benzoformfarben eine gute Alkali-, Essigsäure-, Wasser- und Reibechtheit. Sie sollen die diazierten Färbungen auf Strümpfen und Trikotagen sowie Strick- und Nähgarnen vorteilhaft ersetzen. Der Ton ändert sich durch die Formaldehydnachbehandlung nicht. Die Färbungen sind mit Rongalit C weiß ätzbar. Hierzu gehören: Benzoformblau B, -bordeaux R, -braun R und 4 R, -orange G, -rot G, -violett B sowie die neueren -blau 2 BL, -gelb R, -rot 2 GF und -braun VL (1913). Letzteres ist besonders durch gute Lichtechtheit ausgezeichnet.

Benzoformscharlach B, 1914, ist besonders gut überfärbeeht und eignet sich daher für Garne der Buntweberei.

Ristenpart.

Benzograu S (*Bayer*), 1890 von LAUCH hergestellter substantiver Trisazofarb-



stoff aus Benzidin, gekuppelt mit je 1 Mol. Salicylsäure und α -Naphthylamin, weiter diazotiert und gekuppelt mit 1-Naphthol-4-sulfosäure NW, *D. R. P.* 57331 (*Friedländer* 3, 652). Grauschwarzes Pulver, gibt in direkter Färbung auf Baumwolle ein wasch-, säure- und alkaliechtes, aber nicht lichtechtes Grau.

Ristenpart.

Benzogrün FF (*Bayer*), 1909, substantiver Azofarbstoff, liefert im Soda-Salzbade auf Baumwolle klare Grün. Für die Apparatenfärberei geeignet. Wichtig für die Halbwollenfärberei, da unterhalb Kochtemperatur nahezu fasergleiche Färbung eintritt. Die Färbung auf Seide ist wasserecht. Im Kattundruck verwendbar und mit Rongalit C weiß ätzbar. Die Marke FFG liefert bei sonst gleichen Eigenschaften noch klarere, gelbere Töne.

Ristenpart.

Benzoin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$, krystallisiert aus Alkohol in sechsseitigen Säulen vom Schmelzpt. 137°, unlöslich in Wasser. *Kp* 343–344°.

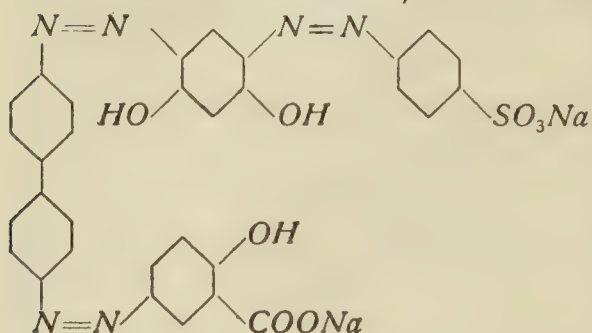
Zur Darstellung kocht man 200 T. Benzaldehyd mit 20 T. reinem Cyankalium und 800 T. 50%igem Alkohol kurze Zeit am Rückflußkühler, saugt nach dem Erkalten das abgeschiedene Benzoin ab und erhitzt das Filtrat mehrmals mit etwas frischem Cyankalium. Die Ausbeute beträgt 90–95% des Aldehyds (TH. ZINCKE, *A.* 198, 151 [1879]). Der Vorgang beruht auf einer Selbstkondensation des letzteren: $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Benzoin wird als Antisepticum empfohlen, dürfte aber kaum noch angewendet werden. Mit Gallussäure kondensiert es sich zu Benzoingelb (BASF, *D. R. P.* 95739; C. GRAEBE (R. BOHN), *B.* 31, 2976 [1898]).

G. Cohn.

Benzoin-Farbstoffe sind substantive Azofarbstoffe der LEIPZIGER ANILINFABRIK BEYER & KEGEL. — Benzoinblau R entspricht dem Azoblau, Bd. II, 82. Die Marken GN, 2 GN, 5 GN entsprechen dem Azidinblau BA, Bd. II, 62.

Benzoinbraun C, 1888 von STRASSBURGER hergestellter Trisazofarbstoff aus Benzidin mit je 1 Mol. Resorcin und Salicylsäure, schließlich mit Diazosulfanilsäure gekuppelt, *D. R. P.* 46328, 46501 (*Friedländer* 2, 371). Rotbraunes Pulver, in Alkohol löslich, färbt Baumwolle im Salzbade ziemlich licht- und waschecht, gut säure- und alkaliecht. Nachkupfern erhöht Licht- und Waschechtheit. Auch für Halbwole und Halbseide geeignet.

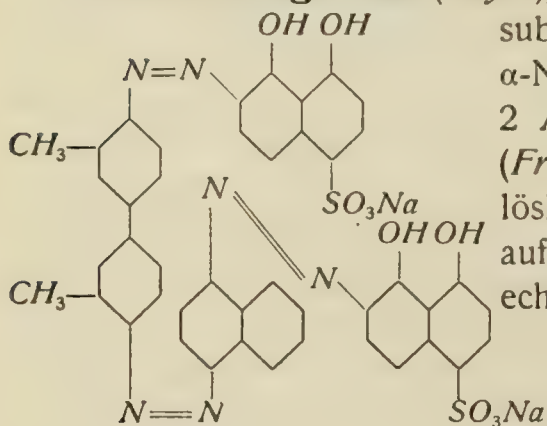


Benzoindunkelgrün, von HOFFMANN und DAIMLER 1891 hergestellt, entspricht Azidingrün 2 G, Bd. II, 65.

Benzoinechtrot AE, 1893 von GREEN hergestellter Disazofarbstoff aus Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure und α -Naphtholsulfosäure NW. Dunkelrotes Pulver, in Alkohol unlöslich, färbt auf Baumwolle im Salzbade ein säureechtes Rosa bis Karmoisinrot. Die Färbung auf Wolle ist, namentlich nachgekupfert, lichtecht.

Ristenpart.

Benzoindigoblau (Bayer), 1891 von LAUCH, ULRICH & DUISBERG hergestellter substantiver Trisazofarbstoff aus Tolidin mit 1 Mol. α -Naphthylamin, weiter diazotiert und gekuppelt mit 2 Mol. Dioxynaphthalinsulfosäure S. *D. R. P.* 57912, (*Friedländer* 3, 661). Graues Pulver, in Alkohol unlöslich, färbt im Soda-Glaubersalzbade ein Indigoblau auf Baumwolle von guter Licht-, Wasch- und Säureechtheit.

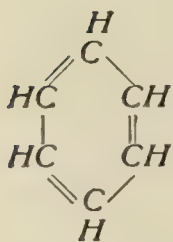


Ristenpart.

Benzokupferblau B, BB (Bayer), substantive Azofarbstoffe für Baumwolle, deren indigoähnlicher Ton durch Nachkupfern oder Nachchromieren mit Bezug auf Licht- und Waschechtheit verbessert wird.

Ristenpart.

Benzol ist ein Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe. Für seine Konstitution wurde im Jahre 1865 von A. KEKULÉ (*A.* 137, 129 [1866]) eine Theorie aufgestellt, die sich von außerordentlichem Wert und größter Fruchtbarkeit erwiesen und sich bis heute mit fast uneingeschränkter Anerkennung behauptet hat.



Wer das Benzol entdeckt oder zuerst beschrieben hat, ist nicht mehr mit Sicherheit festzustellen. FARADAY soll es nach der allgemeinen Annahme 1825 zuerst im Ölgaskondensat gefunden haben; nach H. SCHELENZ (*Z. angew. Ch.* 21, 2577 [1908] „Benzin und Benzol“) ist es aber bereits

40 Jahre früher bekannt gewesen. MITSCHERLICH stellte es 1833 durch trockene Destillation von benzoesaurem Calcium her (A. 9, 39 [1834]), nannte es aber Benzin; DE MARIGNAC erhielt es auf gleiche Weise (A. 42, 217 [1842]) aus Naphthalinsäure (Phthalsäure). Wer den Namen Benzol zuerst gebraucht hat, ist ebenfalls nicht mehr sicher nachzuweisen. In Frankreich und England nennt man das Steinkohlenteerbenzol heute z. T. noch benzène resp. benzene, während in Deutschland der Ausdruck Steinkohlenbenzin längst veraltet ist und dem Wort Benzol Platz gemacht hat. Als Benzin werden in Deutschland nur noch Erdöldestillate angesprochen.

Gewissermaßen zum zweiten Male entdeckt wurde das Benzol im Jahre 1845 von A. W. HOFMANN (A. 55, 200) durch dessen Arbeit „Über eine sichere Reaktion auf Benzol“, die den Nachweis dieses Körpers mittels Chlorkalks nach Überführung in die Nitro- und Aminoverbindung zum Gegenstand hatte. HOFMANN schrieb: „Man findet vielfach in Abhandlungen und Lehrbüchern angegeben, daß der Steinkohlenteer Benzol enthalte, allein es ist mir keine Untersuchung bekannt geworden, welche sich direkt mit dieser Frage beschäftigt hätte.“ Er wies im Steinkohlenteerölvorlauf Benzol nach, und die Methode der Gewinnung des Benzols aus Steinkohlenteer wurde dann im HOFMANNSchen Laboratorium von CH. MANSFIELD ausgearbeitet.

Außer im Steinkohlenteer kommt das Benzol noch im Steinkohlengas in größeren Mengen vor, auch der Ölgasteer ist reich an Benzol; im Braunkohlenteer ist es nur in Spuren vorhanden, etwas mehr enthalten die bei der Braunkohlenschwelerei sich bildenden Gase. Im amerikanischen und kaukasischen Erdöl kommen nur sehr geringe Mengen Benzol vor, dagegen ist die Borneo-, Sumatra- und Java- sowie die Japannaphtha reich an diesem Körper, und man befürchtet nicht ohne Grund, daß der inländischen Benzolproduktion durch diese Rohstoffe eine Konkurrenz erwachsen werde.

Man kann, abgesehen von den schon oben angegebenen Darstellungsmethoden, Benzol auch aus Acetylen synthetisch erhalten. Bei beginnender Rotglut polymerisiert sich das letztere zu Benzol, Styrol, Naphthalin und Reten (BERTHELOT, A. ch. [4] 9, 453 [1866] sowie R. MEYER, B. 45, 1609 [1912] und 46, 3183 [1913]). In allen anderen Fällen entsteht das Benzol aber durch Abbau höher molekularer Verbindungen (Steinkohle, Terpentinöl, Erdöldestillate) unter der Einwirkung der Hitze.

In der Technik und im Handel versteht man unter Benzol nicht nur die Verbindung C_6H_6 in reinem oder annähernd reinem Zustande, sondern dieser Name hat sich auch auf Gemische aller flüssigen Teerkohlenwasserstoffe, die unter 200° siedend, übertragen. Man belegt also nicht nur das Reinbenzol resp. das sog. 80/81er Benzol mit diesem Namen, sondern man spricht auch von 90er Benzol, von dem bis 100° 90% übergehen und das ungefähr 81–84% C_6H_6 enthält, von 50er Benzol, das bis 100° zu 50% übergeht und ungefähr 43–45% C_6H_6 neben etwa 40% Toluol und 12% Xylol enthält, von 0%igem Benzol, von dem bis 100° nichts destilliert und das nur 13 bis höchstens 15% C_6H_6 enthält, während sein Hauptbestandteil ca. 73% Toluol neben ca. 11% Xylol ist, von Leichtbenzol (etwa von 80 – 140° zu 90% siedend) und Schwerbenzol (von 120 – 190° zu 90% siedend, also überhaupt kein eigentliches Benzol mehr enthaltend) und von Lösungsbenzol (Solventnaphtha I, nicht unter 90° bis 160° übergehend; Solventnaphtha II, nicht unter 90° bis 175° siedend). In den Teerdestillationen führt man außerdem noch die Bezeichnungen Rohbenzol 1–4 und Handelsbenzol 1–6 (vgl. Steinkohlenteer).

Benzol wird zurzeit aus Koksofengasen durch Wäsche mit Teerölen und aus Steinkohlenteer — sowohl Gasanstalts- als Kokereiteer — gewonnen; auch der in relativ geringen Mengen zur Verfügung stehende Ölgasteer wird zusammen mit Steinkohlenteer auf Benzol verarbeitet.

Die Gewinnung des Benzols aus Kokereigasen ist relativ jungen Datums — etwa 25 Jahre alt —, während die fabrikmäßige Darstellung aus Steinkohlenteer bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts zurückgreift. In beiden Fällen wird nicht Benzol allein bzw. nicht direkt rein gewonnen, vielmehr resultiert bei der Gaswäsche zunächst ein rohes Gemisch von Benzol, Toluol und höheren Homologen und das bei der Teerdestillation zuerst entfallende Leichtöl ist im allgemeinen noch etwas komplizierter zusammengesetzt.

Die Verhältnisse können hier nur so weit erörtert werden, als „Benzol“ in Betracht kommt, im übrigen muß auf die Kapitel Kokerei und Steinkohlenteer verwiesen werden.

Nur das Gas der Koksöfen, nicht das Leuchtgas der Gasanstalten wird entbenzolt, da man von letzterem, obgleich es jetzt für Leuchtzwecke ausschließlich im Auerbrenner verbrannt wird, immer noch eine gewisse Leuchtkraft verlangt und diese sehr stark vom Benzolgehalt abhängt. Aus diesem Grunde konnte auch die schon frühzeitig von CARO, A. CLEMM, K. CLEMM und ENGELHORN ausgearbeitete und in England im Jahre 1869 patentierte Methode, Benzol aus dem Steinkohlengas durch Waschen mit hochsiedenden Ölen, besonders Paraffinölen, zu gewinnen, bei dem Gas der Leuchtgasanstalten keine Anwendung finden. Dagegen erwies sich diese Idee später, auf das Gas der Kokereien angewendet, von allergrößter Bedeutung.

Im Jahre 1884 erhielt CARVÈS auf das Verfahren, dem Koksofengas das Benzol durch Auswaschen zu entziehen, das E. P. 25920. Technische Brauchbarkeit gewann dieses Verfahren aber erst durch die Arbeiten von HÜSSENER und besonders FRANZ BRUNCK, der es in Deutschland zuerst im Jahre 1887 im großen Maßstabe ausführte und auf der Zeche Kaiserstuhl bei Dortmund die erste Benzolgewinnungsanlage in Betrieb setzte.

Seit dieser Zeit hat die Gewinnung von Benzol aus den Kokereigasen stetig an Ausdehnung zugenommen, und die aus Gasen erhaltenen Mengen Benzol überwiegen heute, obgleich bei weitem noch nicht alle Kokereien Benzolgewinnungsanlagen besitzen, die aus Teer erzeugten um ein vielfaches.

Nach umfangreichen Versuchen der Pariser Gasgesellschaft enthält 1 *cbm* Steinkohlenleuchtgas ca. 30 *g* Benzol und 9 *g* Toluol und höhere Homologen; nach den Versuchen BUNTES geben 100 *kg* Kohle (entsprechend ca. 30 *cbm* Leuchtgas) 0,94 % Benzol und 0,31 % Toluol, in Summa 1,25 % Benzole, d. i. faktisch 15–20mal so viel als in dem aus derselben Menge Steinkohle gleichzeitig gebildeten Teer vorhanden ist.

Das Koksofengas scheint infolge der Verschiedenheit der zur Verarbeitung kommenden Kohlen, der Verkokungstemperatur etc. ärmer an Benzol zu sein als das Leuchtgas, doch ist der Unterschied nicht allzu bedeutend. Nach LÜRMANN (*St. u. E.* 1892, 191) werden zwischen 3 und 7 *kg* Benzol auf die Tonne eingesetzter trockener Kohle ausgebracht. Die Zahlen, die man von den einzelnen Zechen angeben findet, schwanken außerordentlich. Nach HAARMANN, „Über die Nebenproduktenindustrie der Steinkohle“ betrug im Jahre 1900 bei den westfälischen Benzolfabriken das durchschnittliche Ausbringen 0,4 % Benzol und 0,09 % Toluol. Die Ausbeute der Saarkokereien wird auf 0,9–1 % angegeben. Nach den Angaben verschiedener westfälischer Bergwerksgesellschaften wurden 0,70–1,45 % Benzole

gewonnen. STILL gibt 0,75 % Ausbeute an Benzol, Toluol, Xylol und Solventnaphtha in versandfähiger Handelsware an.

Die Gewinnung des Rohbenzols aus den Kokereigasen geschieht nach Verfahren bzw. mit Apparaturen, die von den Firmen FRANZ BRUNCK, Dr. C. OTTO & Co., H. HIRZEL, CARL STILL u. a. spezialisiert worden und ausführlich unter Kokerei beschrieben sind.

Das Gas der Koksöfen passiert zunächst eine Vorlage, in welcher sich der Dickteer sammelt. Aus dieser Vorlage wird es nach den Kühlern, in deren ersten es mit ca. 160° eintritt, abgesaugt, um in ihnen von dem mitgerissenen Teer und dem Gaswasser vollständig befreit zu werden. Die ersten Kühler sind Luftkühler, in denen größtenteils Teer und nur wenig Ammoniakwasser abgeschieden wird. Auf die Luftkühler folgen Wasserkühler, die hauptsächlich Ammoniakwasser zur Kondensation bringen. Nach Passieren des Gassaugers, der das Gas auch in die später folgenden Absorptionsapparate drücken soll, durchläuft es zunächst noch einen Schlußkühler, der die durch die Kompression entstandene Wärme aufhebt, und einen Teerscheider und wird dann in den eigentlichen Wäschern zunächst vom Ammoniak und dann vom Benzol befreit. Das entbenzolute Gas wird schließlich unter den Koksöfen, eventuelle Überschüsse unter den Dampfkesseln oder auch in Motoren verbrannt.

Die Benzolwäscher bestehen wie die Ammoniakwäscher aus schmiedeeisernen Zylindern von ca. 3 m Durchmesser und 10–15 m Höhe und sind mit kreuzweise geschichteten Holzhorden gefüllt, über die das Absorptionsmittel, ein Teeröl von bestimmten Eigenschaften, in dünnen Strahlen herabrieselt. Dieses sog. Waschöl siedet meist von $200\text{--}300^{\circ}$ zu 90 % und soll möglichst wenig Naphthalin und Phenole enthalten. Statt der Hordenwäscher verwendet man auch Glockenwäscher oder kombiniert beide Systeme. Gewöhnlich werden 3 Wäscher hintereinander geschaltet, die das Gas von unten nach oben, dem Öl entgegen, also im Gegenstromprinzip nacheinander durchströmt. Das vom ersten Wäscher abtropfende Öl kommt auf den zweiten und von diesem auf den dritten, während das Gas zuerst durch Wäscher 3 und dann durch 2 und 1 streicht. Es ist zweckmäßig, die Temperatur so niedrig wie möglich — höchstens auf 25° — zu halten. Man kann dann bis 90 % des im Gas enthaltenen Benzols gewinnen. Das Waschöl, welches im Maximum 10 % Rohbenzol aufgenommen hat, wird nun im kontinuierlichen Betrieb vom Benzol befreit, indem man es in einen Kolonnenapparat von oben einführt, über die Kolonne herabrieseln und direkten Dampf entgegenströmen läßt, der das Benzol nach oben abtreibt und einem absteigenden Kühler zuführt, während das entbenzolute Waschöl zunächst in einem Wärmeaustauschapparat zum Anwärmen von benzolhaltigem Öl benutzt wird und dann einem Reservoir zuläuft, von dem aus es den Kreislauf in den Wäschern von neuem beginnt. Das Waschöl kann etwa 20mal benutzt werden, ehe es durch Verpichung ungeeignet wird.

Das so gewonnene Rohbenzol stellt ein Gemisch von Benzol, Toluol, Xylol, höheren Homologen, etwas Naphthalin und einer Anzahl ungesättigter Verbindungen vor und wird meist in den chemischen Fabriken, den eigentlichen Teerdestillationen, auf Halb- und Reinfabrikate weiterverarbeitet.

Die Gewinnung des Benzols aus Teer — Gasanstalts- und Kokereiteer — geht dergestalt von statten, daß die erste Teerfraktion, das Leichtöl, zuerst durch eine ziemlich rohe Kolonnendestillation in Leichtbenzol, Schwerbenzol und Carbolöl zerlegt wird. Das Leichtbenzol wird dann in großen eisernen Wäschern, d. s. mit Rührwerk versehene zylindrische Gefäße mit konischem Boden, durch Natronlauge vom

spez. Gew. 1,1 von Phenolen, den sog. sauren Ölen, und dann in ebensolchen, aber verbleiten Apparaten durch Schwefelsäure vom *spez. Gew.* 1,3 von Pyridinbasen befreit. Hierauf folgt nach dem Vortrocknen mit 1 % Schwefelsäure von 60° *Bé.* eine Wäsche mit ca. 2 % Schwefelsäure von 66° *Bé.*, die ein- oder mehrmal wiederholt wird, bis eine abdestillierte Probe zufriedenstellende Brom- und Schwefelsäurereaktion (vgl. unten) zeigt. Durch die Wäsche mit *konz.* Schwefelsäure werden die ungesättigten Verbindungen, wie Cyclopentadien, Hexen, Hepten, die Hydrobenzole und ein Teil des Thiophens entfernt. Das so gereinigte Benzol wird nun in Blasen, die mit gut wirkenden Kolonnen versehen sind, weiter fraktioniert. Gewöhnlich verfährt man aber so, daß man schon nach der Entfernung der sauren Öle und Basen eine Fraktionierung in Rohbenzol I, hauptsächlich Benzol enthaltend, Rohbenzol II, hauptsächlich Toluol enthaltend, und Rohbenzol III, vorwiegend aus Xylol bestehend, durchführt und nun erst die einzelnen Rohbenzole mit *konz.* Schwefelsäure reinigt. Das gewaschene Rohbenzol I wird nun in schmiedeeisernen, stehenden oder liegenden, mit Dampfschlange beheizten Blasen, die hohe Kolonnen — meist Glockenkolonnen — tragen, einer scharfen Fraktionierung unterworfen und liefert, wenn gut gewaschen war, direkt 80/81er Reinbenzol, 90er Handelsbenzol (Benzol I) und 50er Handelsbenzol (Benzol II). Vielfach wird auch das Reinbenzol aus 90er Handelsbenzol nach nochmaliger Schwefelsäurewäsche durch Fraktionierung hergestellt.

Dieses sog. Reinbenzol des Handels, auch 80/81er Benzol (da es zwischen 80 und 81° siedet) oder Krystallbenzol (da es bei 0° zu Krystallen erstarrt) genannt, besitzt *D*₁₅ von durchschnittlich 0,883–0,885, einen *Schmelzp.* von 5° und einen *Kp*₇₆₀ um 80,1°. Nach den Normen der DEUTSCHEN BENZOL-VEREINIGUNG G. m. b. H. sollen von Reinbenzol 90 % innerhalb 0,6° und 95 % innerhalb 0,8° übergehen, die Schwefelsäurereaktion soll fast farblos sein (0,3 g $H_2Cr_2O_7$ auf 1 l Schwefelsäure 60° *Bé.* entsprechend), und von Brom sollen pro 100 *ccm* Benzol nur 0,4–0,5 g verbraucht werden, vgl. unten. Es gehen beispielsweise bei 760 *mm* über:

von 79,6–79,7 = 3 %	von 79,6–80,1 = 68 %
„ 79,6–79,8 = 7 %	„ 79,6–80,2 = 90 %
„ 79,6–79,9 = 10 %	„ 79,6–80,3 = 95 %
„ 79,6–80,0 = 12 %	

Das 80/81er Benzol enthält noch Thiophen, Schwefelkohlenstoff und Spuren Toluol und Paraffine.

Die Menge des Thiophens soll nach V. MEYER (*B.* 16, 1465) 0,5 % betragen. Dies ist indessen im allgemeinen zu hoch gegriffen, da V. MEYER das Thiophen aus dem Schwefelgehalt des Benzols berechnete, offenbar aber nicht den Schwefelkohlenstoffgehalt berücksichtigte. Im allgemeinen dürfte 0,15 % dem durchschnittlichen Gehalt entsprechen. Für manche Verwendungen in der Farbstoffindustrie ist der Thiophengehalt störend und muß beseitigt werden.

Thiophenfreies Benzol ist in beschränktem Maße Handelsartikel. Man gewinnt es aus gewöhnlichem Benzol durch wiederholte intensive Wäsche mit 3 % 66er oder 2 % rauchender Schwefelsäure, welche zuerst das etwas reaktionsfähigere Thiophen angreift.

Die Menge des im 80/81er Benzol vorhandenen Schwefelkohlenstoffs beträg im Durchschnitt 0,1–0,2 %. Da sich der Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak zu Rhodanammonium und Schwefelammonium, und mit alkoholischem Kali zu xanthogensaurem Kalium umsetzt, so kann man eine dieser beiden Reaktionen zu seiner Entfernung aus dem Benzol verwenden. Das Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff

im Benzol ist relativ noch wenig bekannt und für die meisten Anwendungen auch völlig gleichgültig, nur bei gewissen analytischen Bestimmungen muß man darauf Rücksicht nehmen.

Benzol ist also nicht leicht absolut chemisch rein zu gewinnen, wenngleich seine Eigenschaft, bei 0° zu erstarren, ein Mittel an die Hand gibt, es auch auf anderem Wege als durch Fraktionierung und durch Chemikalien zu reinigen.

Eigenschaften. Benzol ist farblos und bleibt, wenn es gut gewaschen ist, auch bei langem Lagern farblos. Es ist sehr dünnflüssig, von eigenartigem, an Hyacinthen erinnerndem Geruch und von brennendem Geschmack. Wegen der Schwierigkeiten, ein absolut reines Benzol darzustellen, zeigen auch die Literaturangaben über D etc. gewisse Abweichungen. Nach den Angaben von MENDELEJEFF, WARREN und ANDRIEWZ ist D_{15} 0,884; der Kp wird von verschiedenen Autoren zu $80,1$ bis $80,7^{\circ}$ angegeben. Das erstarrte Benzol schmilzt bei $5,4^{\circ}$, sein Flammpunkt liegt bei -8° . Es brennt mit stark rußender Flamme. Mit Luft kann Benzoldampf explosive Gemische bilden. Seine Löslichkeit in Wasser ist gering, 1000 *ccm* Wasser lösen 0,82 *ccm* Benzol; Benzol löst umgekehrt auch etwas Wasser, bei 18° 0,05 %; 1000 *ccm* Benzol lösen 2,11 *ccm* Wasser. Es ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk und eine große Reihe organischer Körper.

Benzol wirkt, in größerer Menge eingeatmet, anästhesierend und betäubend und kann unter Umständen den Tod herbeiführen; vgl. RAMBOUSEK „Über die toxischen Wirkungen des Benzols“, Concordia, Zeitschrift für Volkswohlfahrt, 1910, 448. Benzol ist hitzebeständig bis 400° und hält somit die höchsten Temperaturen aus, die organische Körper vertragen. Beim Durchleiten durch glühende Röhren bildet es Biphenyl, Triphenylen und andere Kohlenwasserstoffe (BERTHELOT, *J.* 1856, 540; G. SCHULTZ, *A.* 174, 201 [1874]; A. BEHR und W. A. VAN DORP, *B.* 6, 753 [1873]; E. SCHMIDT, *B.* 7, 1365 [1874]; H. SCHMIDT und G. SCHULTZ, *A.* 203, 118 [1880]). Mit Äthylen durch glühende Röhren geleitet, bildet es nach BERTHELOT Styrol, Naphthalin, Acenaphthen, Anthracen etc. Über die Einwirkung der Halogene, der Schwefel- und Salpetersäure sowie über die Hydrierung des Benzols s. Benzolabkömmlinge.

Gegenüber Oxydationsmitteln verhält sich das Benzol ziemlich indifferent; Sauerstoff scheint etwas darauf einzuwirken; Ozon bildet das außerordentlich explosive Ozobenzol (C. HARRIES und V. WEIS, *B.* 37, 3431 [1904]).

Benzol bildet auch eine Pikrinsäureverbindung, die aber sehr unbeständig ist.

Zur Analyse des Reinbenzols, der verschiedenen Handelsbenzole und des Rohbenzols benutzt man in erster Linie die Destillation, d. h. man führt eine Bestimmung des „Siedepunktes“, richtiger gesagt, der Siedeintervalle, der Siedekurven, nach genau normierten, von Fabrikanten und Konsumenten anerkannten Prinzipien aus.

Die heute allgemein benutzte Methode der Siedepunktsbestimmung ist aus einem Vorschlage G. LUNGES (*Ch. Ind.* 7, 150 [1884]) hervorgegangen und wurde in den Hauptzügen durch BANNOW 1886 (Analysekommission des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie) experimentell festgelegt. Sie ist später durch KRAEMER noch etwas verbessert worden.

Als Siedegefäß verwendet man eine einteilige, aus 0,6–0,7 mm starkem Kupferblech getriebene Kugelblase von ca. 150 *ccm* Inhalt. Sie besitzt einen Durchmesser von 66 mm, eine Halsweite von unten 20, oben 22 mm Durchmesser im Lichten und eine Halshöhe von 25 mm.

Auf diese Blase wird unter Vermittlung eines durchbohrten Korkes ein Kugel-T-Stück von etwa 150 mm Länge, 14 mm lichtem Durchmesser und 30 mm Kugeldurchmesser mit einem 8 mm im Lichten starken Abflußrohr, das 10 mm über der Kugel fast rechtwinklig abzweigt, aufgesetzt. Zur Erhitzung der Blase wird ein gewöhnlicher, blaubrennender Bunsenbrenner von 7 mm Durchmesser mit gut regulierbarem Hahn verwendet. Dieser Brenner steht in einem kleinen Ofen aus Eisenblech, der 10 mm vom oberen Rande mit vier runden Öffnungen zum Austritt der Verbrennungsgase und mit einer Asbestplatte, die ein kreisrundes Loch von 50 mm Durchmesser trägt, versehen ist. In diesen Ausschnitt wird die Kupferblase gesetzt. Mit dem T-Stück ist durch einen Kork ein LIEBIGScher Kühler von 800 mm Länge derart verbunden, daß sein unteres Ende 100 mm tiefer liegt als das obere. Am unteren Ende des Kühlers befindet sich ein gekrümmter, schräg abgeschnittener Vorstoß, von dem die Flüssigkeit in einen graduieren Zylinder gelangt. Die Blase wird mit 100 *ccm* gefüllt und

Verbrauch an Brom (1 *ccm* = 0,008 *g Br*) für 100 *ccm* Benzol wird direkt angegeben. 100 *ccm* Reinbenzol des Handels verbrauchen im allgemeinen weniger als 1 *g* Brom, meist weniger als 0,4 *g*.

Zur Bestimmung des Schwefelsäuretests verfährt man folgendermaßen. Man schüttelt 5 *ccm* des Benzols in einen Glasstöpselzylinder von ca. 15 *ccm* Inhalt mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure 5 Minuten lang kräftig durch, läßt 2 Minuten lang stehen und vergleicht dann die Farbe der Schwefelsäure mit verschiedenen Typen einer Lösung von Kaliumbichromat in 50%iger reiner Schwefelsäure, die sich in gleichen Mengen in gleichen Zylindern wie die Probe befinden und auch mit 5 *ccm* reinsten Benzols überschichtet sind. Bei Reinbenzol bleibt die Schwefelsäure gewöhnlich fast farblos bzw. entspricht einer Lösung von 0,3 *g* $K_2Cr_2O_7$ auf 1 *l* Schwefelsäure.

Den Gehalt des Benzols an Thiophen kann man auf titrimetrischem Wege nach G. DENIGÈS (*Bl.* [3] 15, 1064 [1897] und *C. r.* 120, 628, 781 [1895]) bestimmen, indem man die Eigenschaft des Thiophens, sich an Mercurisulfat zu addieren, zu Hilfe nimmt (vgl. auch O. DIMROTH, *B.* 32, 758 [1899]). Nach C. SCHWALBE (*Ch. Ztg.* 29, 895 [1905]) sollen auch thiophenfreie Benzole bei der Untersuchung nach DENIGÈS Fällungen geben, ebenso sollen beim Arbeiten nach DIMROTH zu hohe Werte erhalten werden; SCHWALBE schlägt daher colorimetrischen Vergleich mit synthetischen Lösungen von reinem Thiophen in reinem Benzol vor. Gewöhnlich prüft man nur qualitativ auf Thiophen durch die Indopheninreaktion (Isatin und Schwefelsäure) oder mit der LIEBERMANNschen Reaktion (salpetrigsäurehaltige, konz. Schwefelsäure; *B.* 16, 1473 [1883] und *B.* 20, 3231 [1887]). Die erstere Reaktion ist wesentlich schärfer (vgl. C. SCHWALBE, *B.* 37, 324 [1904] und C. LIEBERMANN u. PLEUS, *B.* 37, 2461 [1904]).

Den Gehalt des Benzols an Schwefelkohlenstoff bestimmt man durch Titration mittels Kupfersulfat, nachdem man denselben mit alkoholischem Kali in Xanthogenat umgesetzt hat. Paraffine bestimmt man durch Sulfurieren des Benzols.

Benzol findet eine sehr vielseitige Anwendung in der chemischen und in anderen Industrien. In ersterer wird es als 80/81er Benzol im größten Maßstabe auf Mono- und m-Dinitrobenzol verarbeitet, welche als solche in der Sprengstoffindustrie (Sekurit, Roburit) benutzt oder aber in der Hauptmenge zu Anilin bzw. m-Nitranilin und m-Phenylendiamin reduziert werden und wichtige Ausgangsmaterialien der gesamten organischen Chemie, die Grundstoffe für unzählige Farbstoffe, Riechstoffe und Sprengstoffe, für pharmazeutische und photographische Präparate vorstellen. Weiter wird aus Benzol die Mono- und Disulfosäure hergestellt, von denen die erstere, soweit es die Marktlage gestattet, auf Phenol, die letztere auf Resorcin verarbeitet wird.

Weitaus die größere Menge des Benzols wird nicht als einheitlicher chemischer Körper gewonnen, sondern als 90er Benzol in den Handel gebracht und von den Farbenfabriken auf Reinbenzol verarbeitet. Es dient ferner als Löse- und Extraktionsmittel in der Linoleum- und Lackindustrie, in Gummifabriken, in Knochenentfettungsanlagen, Wachsextraktionen, chemischen Wäschereien etc.¹ Besonders aber hat sich der Betrieb von stehenden und Automobilmotoren in den letzten Jahren in erfreulicher Weise mehr und mehr von den ausländischen Benzinern emanzipiert und dem einheimischen, auch in Kriegszeiten zur Verfügung stehenden Benzol zugewandt, von welchem für den in Frage stehenden Zweck sehr große Mengen absorbiert werden, nachdem dem vom Benzin etwas abweichenden Verbrennungsvorgang des Benzols durch eine Veränderung der Apparatur Rechnung getragen und durch bessere Wäsche und Erniedrigung des Erstarrungspunktes die anfänglich aufgetretenen Übelstände und allmählich auch alle anderen ungerechtfertigten Vorurteile beseitigt waren. Nach Mitteilung der DEUTSCHEN BENZOLVEREINIGUNG waren die für Motorenzwecke verwendeten Mengen deutschen Benzols ungefähr die folgenden

1901	3000 – 4000 t
1907	7000 „
1908	10000 „
1909	12000 „
1910	17000 „
1911	23000 „
1912	35000 „
1913	58000 „

¹ Auch höher siedende Benzole (z. B. Solventnaphtha) werden von einem Teil dieser Industrien verwendet.

von der DEUTSCHEN BENZOLVEREINIGUNG G. m. b. H in Deutschland und Frankreich abgesetzt.

Abgesehen vom billigeren Preis hat das Benzol vor Benzin und Spiritus den großen Vorteil, daß die damit betriebenen Motoren mit höherer Kompression und infolgedessen mit einem bedeutend größeren Nutzeffekt arbeiten können.

Nach NEUMANN („Die Verbrennungskraftmaschinen“) werden für die Pferdestunde im stationären Motor von 2–25 PS verbraucht:

an Spiritus	0,40–0,44 kg
an Benzin	0,32–0,38 kg
an Benzol	0,32–0,38 kg

Nach KÖHLER (LUNGE-KÖHLER „Steinkohlenteer u. Ammoniak“) wurde durch eingehende Versuche über den Betrieb von stationären Motoren, Kraftlastwagen und Autoomnibussen der DAIMLER-MOTOREN-GESELLSCHAFT, der GASMOTORENFABRIK DEUTZ, der GASMOTORENFABRIKEN OBERURSEL und WERDAU und anderer bei Anwendung geeigneter Vergaser mit Benzol die gleiche Betriebssicherheit wie bei Benzin, aber eine ganz beträchtliche Ersparnis gegenüber Benzin erzielt. Der Verbrauch pro Pferdekraftstunde belief sich hierbei

für Benzol auf 200–250 g, entsprechend 4,4– 5,5 Pf.
„ Benzin „ 300–350 „ „ 9,8–12,5 „

Resultate, die später mehrfach bestätigt wurden. Der Gegenstand hat naturgemäß vielfach Bearbeitung gefunden (vgl. GREBEL, *Petr.* 1908, 1131; F. WARSCHAUER, *Z. angew. Ch.* 21, 1537 [1908]); F. HÖNIGSBERGER, *Z. angew. Ch.* 22, 671 [1909]).

Auch höher siedende Benzole, z. B. das „Ergin“, werden als Motorbetriebsstoffe hauptsächlich für stationäre Maschinen benutzt.

Ferner dient das Benzol als Carburiermittel für Wassergas und unter Umständen noch für Steinkohlengas, zur Erzeugung von Luftgas (Aerogengas, Benoidgas), welches nichts anderes als mit Benzol carburierter Luft ist, und als Brennstoff für besonders konstruierte Lampen, Denayrouze-Lampe, Benzollampe der FERNHOLZ-LICHT-GESELLSCHAFT.

Auch zur autogenen Metallbearbeitung (Schweißen und Schneiden) wird Benzol an Stelle von Acetylen benutzt; die AUTOGEN-WERKE FÜR AUTOGENE SCHWEISS-METHODEN G. m. b. H. haben neuerdings auch „Oxybenz“-Brenner konstruiert, die mit Benzol gespeist werden.

Preise, Statistik. Der Benzolmarkt hat im Laufe der Jahre die verschiedensten Situationen durchgemacht. Einerseits sind, hervorgerufen durch den Aufschwung der Anilinfarbenfabrikation und gleichzeitigen Mangel an Benzol, zu Zeiten unglaublich hohe Preise bewilligt worden, andererseits hat die enorme Produktionssteigerung, die durch die Inbetriebsetzung einer großen Anzahl von Kokereibenzolanlagen eintrat, vorübergehend Verhältnisse gezeitigt, die einen Nutzen für die Benzolproduzenten überhaupt kaum mehr ließen und den Anlaß gaben, nach neuen Absatzquellen zu suchen. Das Benzol bildet geradezu ein klassisches Beispiel, wie bei eintretendem Bedarf die chemische Industrie neue Mittel und Wege zur Gewinnung eines Materials findet und andererseits bei Überfluß auch neue Absatzmöglichkeiten schafft, und es läßt sich mit Sicherheit sagen, daß wir betreffs Benzol auch heute weder in der einen noch anderen Beziehung am Ende angelangt sind.

Es betrug die deutsche Benzolproduktion

im Jahre	1890	4000–5000 t	
" "	1896	ca. 7000 t,	u. zw. 4000 t aus Kokereigasen und 3000 t aus Gasanstalts- und Kokereiteer.
" "	1901	ca. 28000 t	
" "	1904	ca. 40000 t,	u. zw. 34000 t aus Kokereigasen, 2000 aus Gasteer und 4000 aus Kokereiteer,
" "	1908	ca. 90000 t,	u. zw. 80000 t aus Kokereigasen, 10000 aus Gas- und Kokereiteer.

Die Preise des Benzols waren nach F. FRANK (*Ch. Ind.* 24, 237 [1901])

im Jahre	1882	175–400 M. pro dz
" "	1885	50–90 " " "
" "	1890	100–125 " " "
" "	1892	40–60 " " "
" "	1895	25–60 " " "
" "	1896	50–120 " " "
" "	1897	ca. 65 " " "
" "	1898	ca. 25 " " "
" "	1899	ca. 20 " " "
" "	1900	ca. 20 " " "

Bis zum Jahre 1905 nahmen sie dann eine etwas steigende, von 1905 an aber eine noch weiter fallende Tendenz an.

Nach den Angaben der DEUTSCHEN BENZOLVEREINIGUNG G. m. b. H. (vgl. auch LUNGE-KÖHLER, „Industrie des Steinkohlenteers“) waren die in den letzten Jahren für Benzol gezahlten Preise die folgenden:

	Reinbenzol M.	90er Benzol M.	
1906	24,60	18,60	
1907	25,18	19,18	
1908	24,26	18,26	
1909	20,55	14,55	
1910	20,55	14,55	
1911	—	20,00	
1912	—	23,00	
1913	—	23,00	M. Weger.

Benzolabkömmlinge. Im folgenden sollen die einfachsten, in der Technik angewandten Benzolabkömmlinge beschrieben werden. Besonders wichtig sind die Halogen-, Nitro- und Sulfoderivate.

Halogenbenzole.

Chlorbenzol, C_6H_5Cl , wird technisch ausschließlich durch Chlorierung von Benzol bei Gegenwart eines Katalysators hergestellt. Als solcher dient wasserfreies Eisenchlorid oder metallisches, feingepulvertes Eisen. Wenngleich man stets einen Überschuß an Kohlenwasserstoff in Arbeit nimmt, kann man doch die Entstehung höher chlorierter Produkte, namentlich von p-Dichlorbenzol, o-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol nicht verhindern. In ein heißes Gemisch von 60 kg Benzol und 1 kg Eisen leitet man so lange Chlor ein, bis die Gewichtszunahme 20–21 kg beträgt. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser, wäscht das abgeschiedene Öl mit Kalkwasser oder Natronlauge, trocknet es sorgfältig und fraktioniert es. Ausbeute etwa 52 kg Chlorbenzol vom Kp 127–133°. Aus der Fraktion 140–180° krystallisieren beim Abkühlen ca. 2 kg p-Dichlorbenzol aus.

Dieses Verfahren leidet an den Übelständen, daß der Katalysator vor der Destillation zerstört werden muß und daß eine erhebliche Menge minderwertiger Nebenprodukte entsteht. Dies vermeidet die CHEM. FABRIK VORM. FAHLBERG, LIST & Co., Salbke (*D. R. P.* 219242), zum Teil, indem sie das Reaktionsprodukt direkt im Vakuum abdestilliert und als Überträger ein Gemisch von Eisen und Eisenchlorid benutzt. Auf 300 kg Benzol braucht sie 1 kg Eisen, 1 kg Eisenchlorid und

zunächst 156 kg Chlor. Der Vorlauf wird dann dem zurückbleibenden Katalysator, welcher an Wirksamkeit gewonnen hat, zugefügt und von neuem chloriert u. s. w. Man erhält im ganzen 335 kg Chlorbenzol, 24 kg reines p-Dichlorbenzol und 13 kg Dichlorbenzolgemisch, daneben 115 kg Salzsäuregas. Der gesamte Chlorverbrauch beträgt 230 kg.

Über die Verwendung von Aluminiumchlorid als Chlorüberträger s. A. MOUNEY-RAT und CH. POURET, *C. r.* 127, 1026 [1898].

Chlorbenzol ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. *Schmelzp.* -45° ; *Kp*₇₅₇ 132° ; *D*₄²⁰ 1,106; *D*₁₅¹⁵ 1,1125. Die Verbindung dient zur Herstellung von Chlornitrobenzolen und anderen Farbstoffzwischenprodukten. Sie kann durch Erhitzen mit Ammoniak bei Anwesenheit von Kupferverbindungen in Anilin übergeführt werden (*Agfa*, *D. R. P.* 204951), jedoch hat das Verfahren kein technisches Interesse.

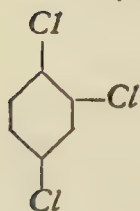
p-Dichlorbenzol kristallisiert aus dem über 140° siedenden Nachlauf des Chlorbenzols beim Abkühlen aus und ist ein lästiges Nebenprodukt. *Schmelzp.* 53° ; *Kp* $173,7^{\circ}$; *D*^{21,5} 1,526. Es ist leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und kochendem Alkohol. Die *Agfa* empfiehlt es zum Vertilgen von Ungeziefer (*D. R. P.* 258405). Beim Erhitzen mit Ammoniak und Kupfersulfat als Katalysator liefert es glatt p-Phenylendiamin (*Agfa*, *D. R. P.* 202170). Doch wird diese Reaktion technisch nicht ausgeführt. Bei der Nitrierung entsteht 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol.

Aus der Mutterlauge des p-Dichlorbenzols kann man leicht ein bei 175° siedendes Gemisch von ca. 75 % o- und 25 % p-Dichlorbenzol herausfraktionieren. Es wird von *Griesheim* als Lösungsmittel für Lacke, Harze und namentlich Gaschwefel (*J. G.* 52, 137 [1909]) empfohlen, den es der Gasreinigungsmasse entzieht, ohne ihren Verkaufswert zu beeinträchtigen, und eignet sich auch zum Lösen hochschmelzender organischer Verbindungen (Anthrachinonderivate etc.).

o-Dichlorbenzol erstarrt in reinem Zustande noch nicht bei -14° . *Kp* 179° ; *D*⁰ 1,3254.

m-Dichlorbenzol entsteht aus m-Chlornitrobenzol, indem man dieses reduziert und die Aminogruppe über die Diazoverbindung durch Chlor ersetzt. *Kp*₇₆₇ 172° ; *D*⁰ 1,307. Es findet keine technische Verwendung.

1,2,4-Trichlorbenzol findet sich gleichfalls im Nachlauf des Chlorbenzols, aus dem es nach Entfernung des p-Dichlorbenzols herausfraktioniert wird. *Schmelzp.* 17° ; *Kp* 213° ; *D*¹⁰ 1,5740. Es eignet sich seines höheren Siedepunktes wegen noch besser als die Dichlorbenzole zum Lösen hochschmelzender Substanzen.



Brombenzol, C_6H_5Br , wird durch Einwirkung von Brom auf überschüssiges Benzol bei Anwesenheit eines Überträgers wie Jod, Aluminiumchlorid, amalgamiertes Aluminium oder Eisen, dargestellt (*A. J. LEROY*, *Bl.* [2] 48, 211 [1887]; *J. B. COHEN* und *H. D. DAKIN*, *Soc.* 75, 894 [1899]; *F. ULLMANN*, *org.-chem. Praktikum*, 1908, 173). Zu einem Gemisch von 40 T. Benzol und 1 T. fein gepulvertem Eisen läßt man unter Kühlung 80 T. Brom zutropfen. Die Verbindung wird durch Destillation mit Wasserdampf und Fraktionierung gereinigt. *Schmelzp.* $-30,5^{\circ}$; *Kp*_{758,6} $156,6$; *D*₁₅¹⁵ 1,4991. Sie findet keine technische Verwendung.

Jodbenzol, C_6H_5J . *Schmelzp.* $-28,5^{\circ}$; *Kp*_{775,75} $188,36^{\circ}$; *D*₁₅¹⁵ 1,8401. Die Verbindung entsteht aus Anilin, indem man seine Aminogruppe durch Jod ersetzt,

(P. GRIESS, *J.* 1866, 447) oder durch Einwirkung von Chlorjod auf Benzol bei Gegenwart von etwas wasserfreiem Aluminiumchlorid (W. H. GREENE, *Bl.* [2] 36, 234 [1881]).

Von den Nitrierungsprodukten des Benzols sind Nitrobenzol und m-Dinitrobenzol von größter Wichtigkeit, während dem Trinitrobenzol nur geringe Bedeutung zukommt.

Nitrobenzol,

Mirbanöl, $C_6H_5 \cdot NO_2$, wurde 1834 von E. MITSCHERLICH (*A.* 9, 47; 12, 305, entdeckt, von 1847 ab von MANSFIELD, der sich die Herstellung aus Steinkohlenteerbenzol patentieren ließ, in England und 1848 von COLLAS unter Mithilfe von PELOUZE in der Nähe von Paris technisch hergestellt. Es diente hauptsächlich unter dem Namen Mirbanöl an Stelle des natürlichen Bittermandelöls zum Parfümieren von Seifen etc.

Zur Herstellung ließ man früher das Benzol in das Gemisch von Salpeterschwefelsäure einlaufen, was aber häufig zu Nebenreaktionen Veranlassung gab, während man heute umgekehrt verfährt und das Säuregemisch zum Benzol zufließen läßt (vgl. Nitrierung).

Für die Gewinnung von Nitrobenzol dient Benzol, das innerhalb $0,2^\circ$ übergehen muß. Die Fabriken stellen sich dieses gewöhnlich selbst aus dem technischen 90er- oder 50er-Benzol durch fraktionierte Destillation her. Das so gereinigte Benzol kann als nahezu chemisch rein betrachtet werden. Zum Zweck seiner Prüfung (s. a. Benzol) werden 100 ccm in einem Destillierkolben, der mit Thermometer und Kühler versehen ist, langsam überdestilliert, so daß stets nur einzelne Tropfen übergehen. Hierbei müssen 93 % innerhalb $0,2^\circ$ übergehen. Es soll ferner beim Abkühlen zu einer weißen krystallinischen Masse erstarren und weder Schwefelkohlenstoff noch unnitrierbare Kohlenwasserstoffe enthalten. Beim Schütteln mit 10 % chemisch reiner Schwefelsäure darf sich letztere nur ganz schwach gelb färben.

Die Überführung des Benzols in Nitrobenzol wird in der Technik zurzeit nicht in kontinuierlichen Apparaten ausgeführt. Man verfährt vielmehr derart, daß man den Apparat nach vollendeter Nitrierung leert und wieder frisch füllt. Die zur Nitrierung dienenden Apparate waren früher aus Steingut oder aus Gußeisen. Heute werden sie meistens aus Schmiedeeisen hergestellt. Ihre Größe richtet sich nach der täglichen Produktion. Für 100 kg Benzol benötigt man Nitrierapparate von 4–500 l Fassungsraum. Jedoch sind in den letzten Jahren auch Apparate, in denen 1400 kg Benzol und mehr auf einmal nitriert werden, in Benutzung. Sie besitzen einen Rührer, eine Kühlvorrichtung und ein Thermometer. Der vertikale Rührer läuft auf Kugellagern und kann verschieden konstruiert sein. Früher benutzte man langsam laufende Rührer, die 40–60 Touren pro Minute machten, während heute sehr rasch laufende, sog. Propellerrührer, vielfach in Anwendung sind. Sie sind mit zwei Propellern versehen, der untere ist von einem gußeisernen Zylinder umgeben, dessen Boden mit breiten Löchern versehen ist, durch die die Flüssigkeit hindurchgetrieben wird, um innigste Mischung zu erzielen. Der Zylinder trägt ein gußeisernes Gitter, auf dem der wichtigste Teil des Apparates, die Kühlschlangen¹, ruhen. Es sind deren zwei, jede von 2 Zoll Durchmesser und 150 Fuß Länge, eingebaut. Sie müssen aus völlig fehlerfreiem Blei hergestellt sein und täglich vor dem Gebrauch untersucht werden. An den Stellen, wo sie durch den Deckel ins Freie führen, müssen sie durch besondere Einrichtungen vor dem Angriff der Säure-

¹ Anm. Außenkühlung, wie sie bei älteren Apparaten üblich war, gibt es jetzt nicht mehr. Sie ist völlig unzureichend.

dämpfe geschützt werden. Das sehr lange Thermometer steckt in einer Metallhülse, die in die Flüssigkeit eintaucht.

Für 100 kg Benzol wird ein Säuregemisch von 110 kg Salpetersäure, *spez. Gew.* 1,44 (75 % ig), und 170 kg Schwefelsäure 66° *Bé.* (95 % ig) benötigt, das man zweckmäßig am Abend vorher bereitet und auf gewöhnliche Temperatur abkühlen läßt. Man läßt morgens das Benzol in den Nitrierapparat einlaufen, stellt das Rührwerk ein und reguliert den Zufluß der Nitriersäure derart, daß die Temperatur 30° nicht übersteigt und die Umsetzung in ca. 7–8 Stunden beendet ist, wobei man besonders im Anfang für kräftige Kühlung zu sorgen hat. Allmählich ist man, um

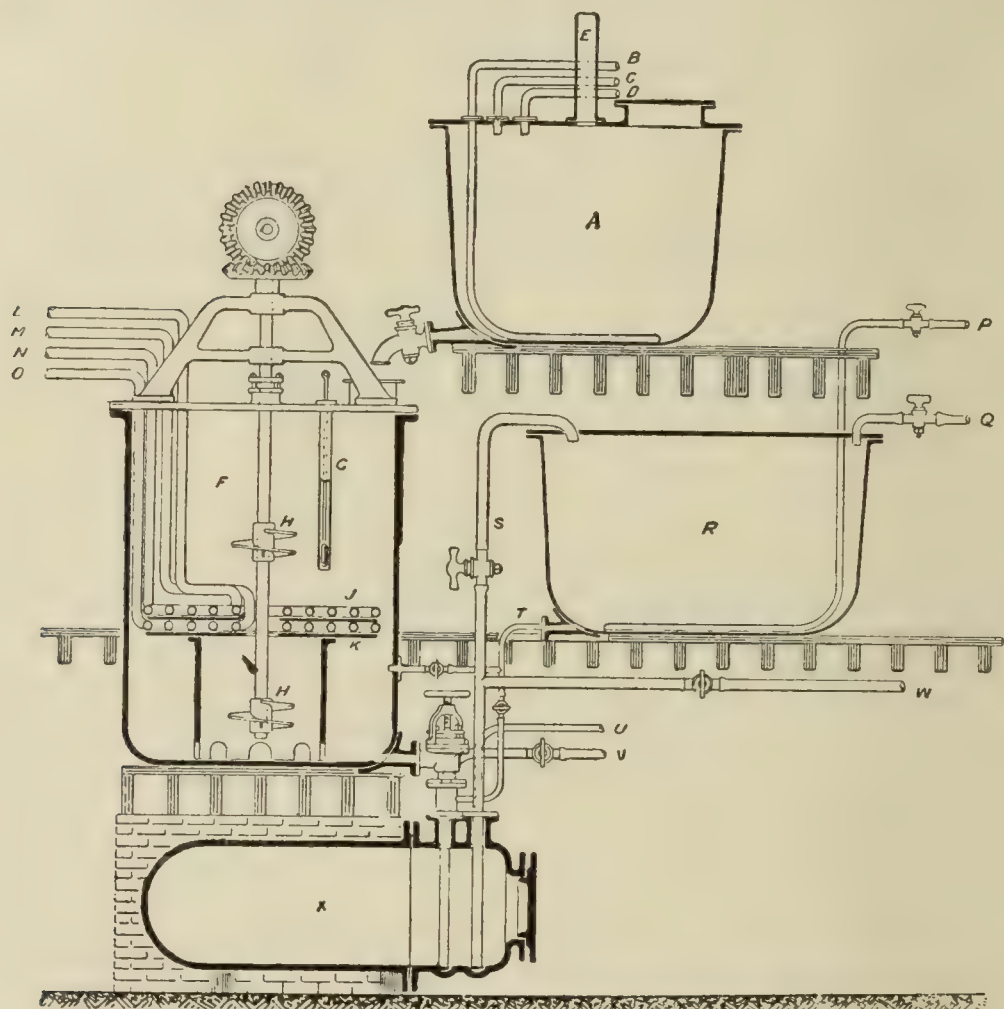


Abb. 204.

A Mischsäurebehälter; B Druckluftrohr; C Einlaßrohr für Schwefelsäure; D Einlaßrohr für Salpetersäure; E Ablaßrohr für die Säuredämpfe; F Nitrierapparat; G Thermometer; H Propeller; I Kühlschlangen; K Stützgitter; L und M Ausflußrohr für Kühlwasser; N und O Zuflußrohr für Kühlwasser; P Druckluftrohr; Q Wasserzuflußrohr; R Nitrobenzolwaschgefäß; S Steigrohr; T Nitrobenzolleitung; U Druckluftrohr; V Rohr für die Abfallsäure; W Leitung zum Nitrobenzoltank; X Montejus.

die Apparate besser auszunutzen, dazu übergegangen, die Nitrierung in kürzerer Zeit (2 Stunden) durchzuführen, indem man die Reaktionstemperatur auf 50° erhöhte.

Bei gut geleiteter Operation dürfen sich keine nitrosen Dämpfe entwickeln. Gegebenenfalls müssen sie durch besondere, mit den Nitrierapparaten und den Säuregefäßen verbundene Leitungen aus Ton direkt ins Freie geleitet werden. Nachdem der Säurezufluß beendet ist, läßt man den Rührer noch einige Stunden gehen und entnimmt eine Probe, die sich beim Stehen alsbald in zwei Schichten trennt. Die obere soll ein *spez. Gew.* von 1,235 haben, während die untere nur noch 1 % Salpetersäure enthält. Die Mengenverhältnisse sind derart gewählt, daß ein Überschuß von Benzol vorhanden ist. Hierdurch wird die Bildung von Dinitrobenzol völlig vermieden und die Salpetersäure fast ganz aufgebraucht. Der Prozeß, der in älteren

Apparaten verlustreich war, verläuft jetzt fast völlig automatisch und der Theorie entsprechend. Seine Kontrolle vollführt man am besten durch Untersuchung der Abfallsäure, deren Salpetersäuregehalt man mit dem LUNGESchen Nitrometer bestimmt. Nach beendiger Umsetzung überläßt man das Ganze während 5 Stunden der Ruhe, läßt die untere Säureschicht in den Montejus ab, von wo aus sie in die Schwefelsäurekonzentrationsanlage geleitet wird. Hiernach läßt man auch das rohe Nitrobenzol erst in den Druckkessel und von da aus in den Waschkessel. Hier wird es zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge und hierauf wiederum mit Wasser in einem mit Rührwerk versehenen Kessel gewaschen. Dann überläßt man das Ganze wieder einige Stunden sich selbst und trennt das Wasser vom Nitrobenzol in Florentinerflaschen. Das so erhaltene Nitrobenzol enthält noch Benzol, das durch Wasserdampf abgetrennt wird. Zuerst geht das bedeutend flüchtigere Benzol über. Die Destillation wird unterbrochen, wenn die Öltropfen rasch im Wasser untersinken. Das Destillat wird in bekannter Weise vom Wasser getrennt, das Benzol fraktioniert und zur weiteren Nitrierung verwandt. Das so gewonnene Nitrobenzol ist für die meisten Verwendungszwecke rein genug. Zu einer völligen Reinigung, für Parfümeriezwecke z. B., wird es zweckmäßig im Vakuum überdestilliert. Die Ausbeute beträgt 154,5% vom angewandten Benzol, während die Theorie 157,6% verlangt.

Die Abb. 204 zeigt eine Nitrieranlage, welche der gegebenen Beschreibung entspricht und ohne weiteres verständlich ist.

Die in größeren Fabriken gebräuchlichen Apparate fassen etwa 6 *cbm* bei einer Höhe und einem Durchmesser von je 2 *m*. Sie sind von zylindrischer Form mit wenig gewölbtem Deckel und Boden. Letzterer ist mit einem Ablaufstutzen versehen und trägt in der Mitte ein Spurlager, in welchem die stehende Welle des Rührwerks läuft, welche oben außerhalb des Gefäßes in üblicher Weise angetrieben wird. Auf dem Deckel befindet sich außer den beiden Stützen, die für den Einlauf von Benzol und Nitriersäure bestimmt sind, ein weiterer von 0,24 *m* Durchmesser, durch den nitrose Gase in ein Tonrohr entweichen können. Dieses mündet in einen mit Wasser berieselten und mit Koks beschickten Turm behufs Aufnahme der nitrosen Gase. Der Apparat wird mit 1600 *kg* Benzol beschickt. In nur 2 Stunden kann man die gesamte Mischsäure — 1900 *kg* Salpetersäure und 2700 *kg* Schwefelsäure — zulaufen lassen, wenn man die Temperatur auf 50°, höchstens 55°, hält. Sie soll dann, während man das Rührwerk noch einige Zeit laufen läßt, nicht unter 50° sinken, was durch Regelung der Kühlung leicht zu bewerkstelligen ist (*Ch. Ind.* 37, 149 [1914]). Durch Anbringung zwangsläufiger Hähne verhindert man, daß der Säurehahn geöffnet werden kann, bevor das Rührwerk und die Kühlung angestellt

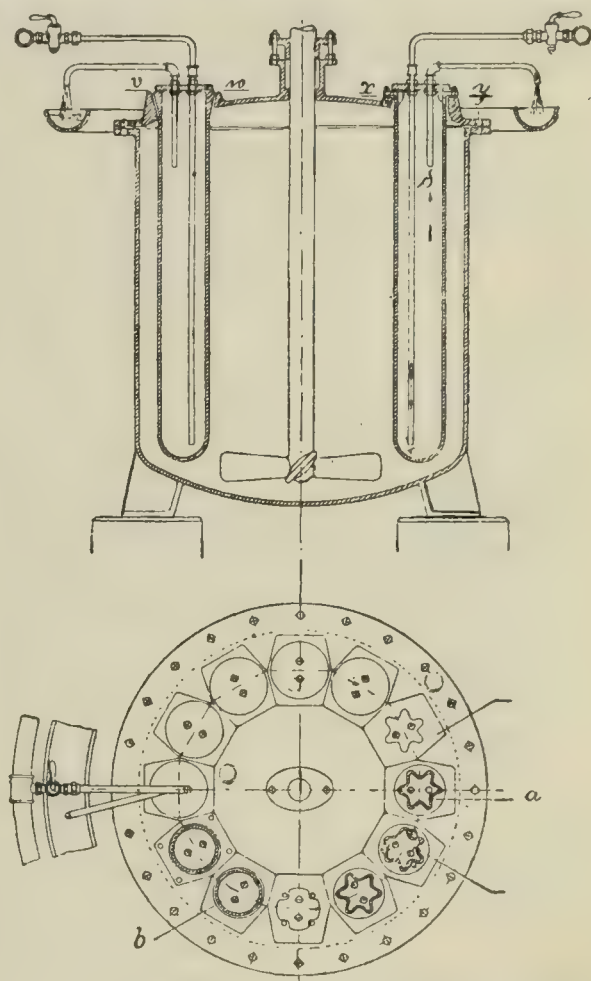


Abb. 205.
Nitriergefäß mit Sackrohren des EISENWERKS
KAISERSLAUTERN;

ist, da sonst eine plötzlich eintretende heftige Reaktion zu Explosionen führen könnte.

Es ist klar, daß beim Defektwerden der Kühlschlangen der ganze Apparat außer Betrieb gesetzt werden muß. Diesen schwerwiegenden Übelstand vermeidet das EISENWERK KAISERSLAUTERN (*D. R. P.* 244267) dadurch, daß es sackförmige Rohre ohne Schrauben- und Dichtungen und leicht auswechselbar im Innern des Gefäßes anordnet. Durch diese Einrichtung kann die Kühloberfläche beliebig vergrößert und das Auswechseln der Rohre ohne Betriebsstörung vorgenommen werden. Die zur Kühlung des Reaktionsgemisches dienenden Sackrohre *a* und *b* (Abb. 205) werden direkt von oben eingeführt und können nach Belieben lose bleiben oder mit dem Gefäß verschraubt werden. Ihr Querschnitt kann rund oder sternförmig gestaltet sein. Jedes Sackrohr hat eigene Zuführung des Kühlwassers. Letzteres wird von Zeit zu Zeit mit einem Indikator auf Säuregehalt geprüft, so daß man den geringsten Defekt sofort erkennt und das betreffende Rohr austauschen kann, während die anderen weiter kühlen. Diese Nitriergefäße sind auch schon vielfach im Gebrauch.

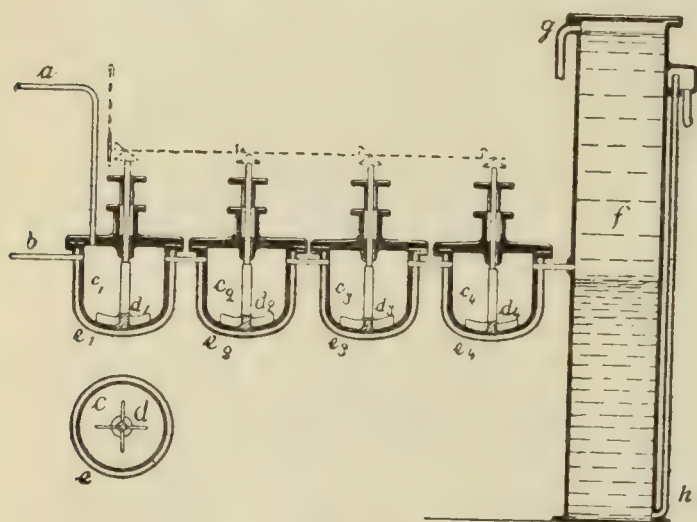


Abb. 206.

Apparat zur kontinuierlichen Herstellung von Nitrobenzol von *M. L. B.*

Erst in neuerer Zeit ist das Problem gelöst worden, Nitrobenzol in kontinuierlichem Betrieb herzustellen. Das war erst möglich, als man erkannte, daß ein Überschuß von Benzol keineswegs unbedingt erforderlich ist, um ein reines Nitrobenzol zu erhalten und Übernitrierung zu vermeiden. Man kann vielmehr äquivalente Mengen von Mischsäure und Benzol in Reaktion bringen. Die hierzu erforderliche Apparatur ist selbst bei bedeutender Tagesproduktion von sehr geringer Dimension und arbeitet durchaus automatisch (*M. L. B.*, *D. R. P.* 201623; s. Abb. 206).

Benzol und Mischsäure werden durch die Leitungen *a* und *b* dem Nitrierapparat zugeführt. Dieser besteht zweckmäßig aus einer Reihe von hintereinander angeordneten kleinen Gefäßen *c*¹ bis *c*⁴, welche mit Schnellrührern *d*¹ bis *d*⁴ und mit Doppelmänteln *e*¹ bis *e*⁴ für Kühlung bzw. Heizung versehen sind. Benzol und Nitriersäure treten nun gleichzeitig in das erste Gefäß ein, werden zu einer gleichmäßigen Emulsion verrührt, die, durch das nachkommende Material verdrängt, sich allmählich durch die ganze Reihe der Gefäße bewegt und dabei stets durch die Schnellrührer in feinsten Verteilung gehalten wird. Auf diesem Wege vollzieht sich die Nitrierung, begünstigt durch die sorgfältige Durchmischung in den einzelnen kleineren Gefäßen, schnell. Die Temperatur der Emulsion wird so geregelt, daß im vorderen Teil des Nitrierers die durch die Reaktion entstehende Wärme größtenteils weggenommen wird, während weiter hinten die Temperatur etwas höher gehalten wird, damit der Prozeß völlig zu Ende geführt ist, ehe die Emulsion den Nitrierer verläßt. Es ist einleuchtend, daß bei gegebenen Temperatur- und Rührverhältnissen einer bestimmten Länge des Apparates eine bestimmte Tagesproduktion entspricht. Ist nun das Benzol im hinteren Teile des Nitrierers völlig in Nitrobenzol umgewandelt, so tritt die Emulsion in einen weiten, senkrecht stehenden Zylinder. Hier trennt sich die schwere Abfallsäure von dem leichteren Nitrobenzol. Dieses

verläßt den Entmischer oben bei *g*, jenes unten bei *h*, beide gleichzeitig und kontinuierlich in dem Maße, wie Benzol und Nitriersäure auf der anderen Seite der Apparatur zugeführt werden. Das Waschen des Nitrobenzols kann in der üblichen Weise erfolgen. Es sind also stets nur relativ kleine Substanzmengen in Reaktion, deren gründliche Durchmischung keine Schwierigkeiten macht. Die Durchführung des Prozesses erfordert weniger Arbeits- und Maschinenkraft als bei dem älteren Verfahren, und der Apparat ist vergleichsweise billig. Jedoch dürfte das Verfahren kaum technisch in größerem Maßstabe angewandt werden.

Nach *t. Meer* (*Ch. Ind.* 1914, 340) soll sich dagegen der durch das *D. R. P.* 228544 geschützte und nachstehend beschriebene Apparat recht gut zur kontinuierlichen Nitrierung von Benzol eignen.

Der Apparat Abb. 207 besteht aus einem mehrere *cbm* fassenden, mit Mantelkühlung *A* versehenen stehenden zylindrischen Gefäß, das an seinem unteren Ende 2 Zuflußstutzen *B* und *C*, am oberen Rand einen Ablaufstutzen *D* besitzt. Durch die Mitte des Gefäßes führt eine aufrechtstehende Welle *E*, an der in gleichem Abstände eine Anzahl schraubenartiger Flügel, die das Mischgut abwechselnd nach rechts oder nach links werfen, befestigt sind. Um eine praktisch vollständige Nitrierung zu erzielen, ist der Apparat durch 2 in der Mitte durchlochte Scheiben *S*₁ und *S*₂, die an die Gefäßwand dicht anschließen und nur an der Welle einen schmalen Raum lassen, in 3 Hauptkammern zerlegt, welche durch die auf der Rührwelle befestigten Scheiben *S*₃, *S*₄ und *S*₅ wiederum in je 2 Unterabteilungen zerfallen. Die Arbeitsweise ist folgende: Bei *B* und *C* treten aus der auf einer höher liegenden Bühne befindlichen, sehr genau arbeitenden Chargiervorrichtung äquivalente Mengen Benzol bzw. Salpeterschwefelsäure ein und werden zunächst in der untersten Kammer innigst gemischt. Die Zulaufgeschwindigkeit von Benzol und Mischsäure, die Kühlfläche des Apparates und die Kühlwassermenge sind so aufeinander abgestimmt, daß in der untersten Kammer stets das Temperaturoptimum von etwa 50° eingehalten wird; infolgedessen findet dort unverzüglich eine sehr weitgehende Umsetzung zu Nitrobenzol unter Bildung von Abfallschwefelsäure statt. Das Reaktionsgemisch muß den durch die losen und festen Scheiben bedingten langen Weg zurücklegen, um schließlich als fertiges Produkt, bestehend aus einer Emulsion von praktisch salpetersäurefreier Abfallsäure und praktisch benzolfreiem Nitrobenzol, oben aus dem Apparat auszutreten; es fließt dann in vorgeschaltete, gleichfalls mit Rührwerk versehene Sammelgefäße über, wo die Probenahme geschieht und ev. benötigte kleine Korrekturen vorgenommen werden können. Aus dieser Arbeitsweise ergibt sich, daß der Apparat stets ganz gefüllt ist und niemals größere Mengen Benzol neben größeren Mengen Nitriersäure enthalten kann. Der Prozeß kann daher zu jeder Zeit unterbrochen und auch beliebig wieder angesetzt werden. Bei längerem Stehen schichtet sich das gebildete Nitrobenzol über der Abfallsäure, so daß der Apparat in der oberen Hälfte mit Nitrobenzol gefüllt ist. Bei der Wiederaufnahme des Betriebes tritt in der unteren Kammer in kurzem die erforderliche Temperaturerhöhung ein, und der kontinuierliche Prozeß nimmt in normaler Weise seinen Fortgang.

Die Apparate besitzen einen Inhalt von etwa 3 *cbm*. In der Stunde treten etwa 300 *kg* Benzol und die entsprechende Menge Mischsäure, insgesamt etwa 800 *l* Reaktionsprodukte ein. Dieselben verbleiben also zur Erzielung einer völligen Umsetzung fast 4 Stunden im Apparat. In 12stündiger Arbeitsschicht können also 4,5 *t* Nitrobenzol hergestellt werden.

Zwei neuere Verfahren bemühen sich, die teure Salpetersäure durch billigere Materialien zu ersetzen. Die CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU, LANDSHOFF & MEYER nitriert Benzol in Dampfform, mit Luft gemischt, durch Stickstoffoxyde bei ca. 300 bis 350° (*D. R. P.* 207170) und will hierdurch ein reineres Nitrobenzol als nach dem üblichen Verfahren erhalten. Die Ausbeute ist quantitativ, auf Stickstoffoxyd berechnet. Die CHEM. FABRIK VORM. FAHLBERG, LIST & CO., A. G. (*D. R. P.* 221787) nitriert mit Natronsalpeter, dessen Verwendung besondere Arbeitsbedingungen nötig macht. Man rührt 115 *kg* Natriumnitrat und 35 *kg* Benzol bei 60–80° zusammen und läßt zu der Mischung langsam 150 *kg* 90–96% ige Schwefelsäure zulaufen. Indem die Temperatur auf 100° steigt und die Nitrierung vor sich geht, bildet sich Natriumbisulfat, das sich in dem abgespaltenen Wasser löst und für den glatten Verlauf der Operation notwendig ist. Nach und nach gibt man noch 65 *kg* Benzol

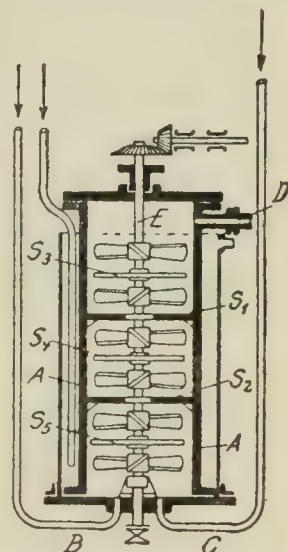


Abb. 207.
Kontinuierlicher Nitrier-
apparat von *t. Meer*,
D. R. P. 228544.

zu; zuletzt muß erwärmt werden. Ausbeute 150–154 kg, rein 148 kg, also ebenso groß wie nach dem üblichen Nitrierverfahren. Beide Verfahren werden zurzeit nicht ausgeführt.

Für die Beurteilung der Handelsware ist der Kp maßgebend. Bei der Destillation muß man Überhitzung der Kolben vermeiden, da sonst Explosionen eintreten können. Von 100 T. einiger Handelsproben destillierten

bis 204°	2	12	— T
206°	86,2	82	80 "
208°	6,8	3,5	15 "
	95,0	97,5	95 T.

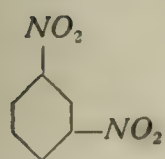
Nitrobenzol, das zur Darstellung von reinem Anilin (Blauöl) dient, soll fast ganz innerhalb eines Thermometergrades übergehen.

Jetzt findet man fast nur noch reines Nitrobenzol („leichtes“ Öl) im Handel. Sogenanntes „schweres“ Öl enthält o- und p-Nitrotoluol. Es dürfte wohl zurzeit in den Farbenfabriken selbst aus seinen Bestandteilen zusammengemischt werden. Seine Zusammensetzung richtet sich nach dem Zweck, zu dem es verwendet werden soll. Nitrotoluol kann ev. durch gepulvertes Ätznatron, mit dem es eine braune Färbung gibt, während Nitrobenzol nicht reagiert, erkannt und annähernd quantitativ bestimmt werden (P. N. RACKOW und E. ÜRKEWITSCH, *Ch. Ztg.* **30**, 295 [1907]; *Z. angew. Ch.* **20**, 964 [1907]).

Nitrobenzol bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von bittermandelölartigem Geruch. *Schmelzp.* 3,6°; Kp_{760} 209°; Kp_{18} 96°; D_4 1,2193; D_{15}^{15} 1,2093; D_{25}^{25} 1,2020. In Wasser ist es wenig löslich. Die wässrige Lösung schmeckt intensiv süß. Es ist mit Alkohol, Äther und Benzol in jedem Verhältnis mischbar. Die alkoholische Lösung bleibt bei Zusatz von etwas Kalilauge farblos, wird aber rot, wenn das zur Nitrierung verwendete Benzol thiophenhaltig war (Dinitrothiophen!). Nitrobenzol bildet Doppelverbindungen mit 1 Mol. Aluminiumchlorid und 2 Mol. Chromylchlorid. Die Chlorierung liefert m-Chlornitrobenzol, die Sulfurierung m-Nitrobenzolsulfosäure, weitere Nitrierung zunächst m-Dinitrobenzol, die Reduktion je nach den Versuchsbedingungen Anilin, p-Aminophenol, Phenylhydroxylamin, Azoxy-, Azo- und Hydrazobenzol.

Das Nitrobenzol ist wie alle Nitroverbindungen giftig und kann sowohl durch die Haut, als auch durch die Atmungs- und Verdauungsorgane vom Körper aufgenommen werden. Die Vergiftungserscheinungen können sich nach 8–24 Stunden einstellen. In leichten Fällen erzeugt Nitrobenzol Kopfschmerz, Schwindelgefühl, bei schweren Vergiftungen Angstgefühl, Erbrechen, Lähmungserscheinungen und Konvulsionen. Unter den Gegenmaßnahmen erwies sich sofortige Entfernung des Kranken aus dem Betrieb, künstliche Atmung und Sauerstoff-Inhalation als angebracht. Es sei ferner darauf hingewiesen, daß die Polynitroverbindungen des Benzols sowie die Chlorverbindungen bedeutend giftiger sind als das Nitrobenzol selbst.

Die Hauptmenge des Nitrobenzols dient zur Herstellung von reinem Anilin, ferner zur Gewinnung von Dinitrobenzol, Chlornitrobenzol, Azobenzol resp. Benzinidin und Metanilsäure. Im Fuchsinprozeß wird Nitrobenzol gebraucht, eine kleine Menge auch zur Parfümierung billiger Seifen. Als Oxydationsmittel fungiert Nitrobenzol bei der Herstellung von Chinolinderivaten nach der SKRAUPSchen Synthese.

Poiynitrobenzole.

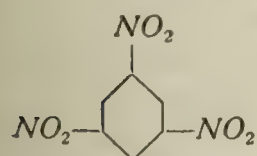
Von den 3 isomeren Dinitrobenzolen hat das m-Dinitrobenzol die größte technische Verwendung gefunden. Entdeckt von H. DEVILLE (*A. ch.* [3] 3, 187 [1841]), entsteht es als Hauptprodukt bei der weiteren Nitrierung von Nitrobenzol, während die isomeren ortho- und para-Verbindungen in untergeordneter Menge sich bilden. A. F. HOLLEMAN (*B.* 39, 1715 [1906]) hat diese Reaktion eingehend untersucht und gefunden, daß bei Verwendung von absoluter Salpetersäure sowie von Salpeterschwefelsäure sowohl bei 0° als auch bei 40° über 91—93,5 % der m-Verbindung, 4,8—8,1 % der o-Verbindung und ca. 1,7 % der Para-Verbindung entstehen. Die Schwefelsäure beeinflußt die Ausbeute an m-Verbindung nicht, bewirkt aber eine erhebliche Verschiebung im Verhältnis von o- zu p-Dinitrobenzol. Über die technische Herstellung des Dinitrobenzols hat E. C. KAYSER (*Z. Farbenind.* 2, 16, 31, [1903]) ausführliche Angaben gemacht, die jedoch, was die Apparatur anbetrifft, schon etwas veraltet sind. Für die Gewinnung dient der übliche Nitrierapparat. Das rohe Nitrobenzol, gewonnen aus 400 T. Benzol, wird sofort weiter nitriert, indem man ein vorher fertiggestelltes Gemisch von 1350 T. konz. Schwefelsäure von 66° Bé. und 450 T. Salpetersäure von 46,8° Bé. innerhalb 5 Stunden hinzu laufen läßt, wobei die Temperatur auf 115° innerhalb 1½ Stunden steigen und hierbei stehen bleiben soll. Wenn nach weiterem dreistündigen Rühren eine gezogene Probe beim Abkühlen fest wird, ist die Reaktion beendet. Man stellt den Rührer ab, läßt während einer halben Stunde absitzen, zieht erst die Säure ab und behandelt dann das rohe Dinitrobenzol mit heißem Wasser unter Rühren, um es völlig von der Säure zu befreien. Die zurückbleibende krümelige Masse wird dann durch Zentrifugieren vom Wasser und ev. von öligen Beimengungen (o- und p-Dinitrobenzol) befreit und aus möglichst wenig heißem Benzol oder Toluol umkrystallisiert. Das technische Produkt darf nicht nach Nitrobenzol riechen. Es muß frei von mechanisch anhaftender Salpetersäure sein und den richtigen Schmelz- und Erstarrungspunkt zeigen. Reines m-Dinitrobenzol bildet farblose, meist aber schwach gelblich gefärbte Tafeln, die bei 89,7° schmelzen. Kp_{33} 188°; $Kp_{770,5}$ 302,8°. 100 T. Benzol lösen bei 18,2° 39,45 T. Dinitrobenzol, 100 T. Alkohol bei 20,5° 3,5 T. Mit alkoholischer Kalilauge färbt es sich nur bei Anwesenheit von Dinitrothiophen rot. Es dient hauptsächlich zur Gewinnung von m-Phenylendiamin, m-Nitroanilin (s. Bd. I, 440) und zur Herstellung von Explosivstoffen.

Das isomere o-Dinitrobenzol (C. A. LOBRY DE BRUYN, *B.* 26, 266 [1893]; *R.* 13, 106 [1894]), das sich in den beim Zentrifugieren abfallenden Ölen anreichert, schmilzt bei 116,5°; Kp_{18} 181,7°; $Kp_{773,5}$ 319°. Es enthält eine bewegliche Nitrogruppe. Das Produkt findet keine technische Verwendung.

Das p-Dinitrobenzol schmilzt bei 171—172°; Kp_{777} 299°; D^{18} 1,625. Es ist ohne technisches Interesse.

1,3,5-Trinitrobenzol bildet Blättchen (aus Alkohol) oder rhombische Tafeln vom Schmelzp. 121—122°. Bei 16° lösen 100 T. Alkohol 1,9 T., 100 T. Methylalkohol 4,9 T.; etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Äther und Aceton, sehr leicht in Benzol. Die Verbindung kann in kleinen Mengen unzersetzt sublimiert werden. Sie ist in völlig reinem Zustand farblos. Mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Phenoläthern, aromatischen Basen, ferner mit Azobenzol etc. bildet sie leicht zersetzbare Doppelverbindungen.

Trinitrobenzol entsteht bei energischer Nitrierung von m-Dinitrobenzol. Technisch kann es dargestellt werden, indem man 2,4,6-Trinitrobenzoesäure oder ihre Salze



mit Wasser zum Kochen erhitzt (*Griesheim, D. R. P. 77353*). Diese Abspaltung von Kohlensäure aus der Säure erfolgt durchaus quantitativ. Ein zweites Verfahren geht vom Pikrylchlorid aus (*MEYER, D. R. P. 234726*). Man kocht dieses (25 kg) mit 250 l 95 % igem Alkohol, 25 l Wasser und 8 kg Kupferpulver einige Stunden am Rückflußkühler und entfernt durch diese Operation das Chlor aus dem Molekül. Das Verfahren, das sehr gute Resultate liefert, wird bis jetzt nicht ausgeführt.

Trinitrobenzol könnte in der Sprengstoffindustrie Verwendung finden, wenn es billig genug herstellbar wäre. Man kann es leicht über das Triaminbenzol in Phloroglucin überführen (*Cassella, D. R. P. 102358*, übertragen auf *BASF*; *E. FLESCHE, M. 18, 758 [1897]*).

Chlornitrobenzole.

Von großem technischen Interesse sind o- und p-Chlornitrobenzol. Von den höher nitrierten Produkten ist nur 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol wichtig, während Chlortrinitrobenzol keine nennenswerte Bedeutung hat.

o-Chlornitrobenzol und p-Chlornitrobenzol entstehen bei gelinder Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Chlorbenzol in theoretischer Ausbeute. Beim Abkühlen des Gemisches auf etwa 16° scheidet sich der größte Teil der p-Verbindung krystallisiert ab. Das rückständige Gemisch der beiden Isomeren wird nun einer systematischen Fraktionierung, kombiniert mit fraktionierter Krystallisation, unterworfen. Die Siedepunktsdifferenz beträgt nur ca. 6°. Sie reicht aber aus, um eine Anreicherung an p-Chlornitrobenzol in den ersten Fraktionen und an o-Chlornitrobenzol in den letzten Fraktionen zu erzielen. Durch Abkühlen gewinnt man aus beiden ein Quantum der reinen Isomeren. Dann folgt wieder die fraktionierte Vakuum-Destillation etc. (*Griesheim, D. R. P. 97013*). Die Trennung gelingt sehr gut; denn die Handelsprodukte haben einen hohen Grad von Reinheit.

Das Verfahren von L. MARCKWALD (*D. R. P. 137847*), welches die verschiedene Löslichkeit der Isomeren in verdünntem Alkohol zur Trennung benutzt, hat keine technische Bedeutung erlangt.

o-Chlornitrobenzol bildet Nadeln vom *Schmelzp.* 32,5°. *Kp*₇₂₈ 241,50; *Kp*₇₅₃ 245,5°; *Kp*₈ 119°.

p-Chlornitrobenzol bildet monokline Prismen oder rhombische Blättchen vom *Schmelzp.* 83°. *Kp*₇₅₃ 238,5°; *Kp*₈ 113°; *D*₁₈ 1,520.

Bei der Nitrierung geben beide Verbindungen 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol. Ihr Chloratom zeichnet sich durch Labilität aus (Unterschied vom m-Chlornitrobenzol!) und kann leicht durch OH, OCH₃, NH₂, NHC₆H₅ etc. ersetzt werden. Auf dieser Eigenschaft beruht die technische Verwendung der Substanzen. Aus o-Chlornitrobenzol entsteht durch Erhitzen mit Ätznatron und Methylalkohol o-Nitroanisol, das zur Herstellung von o-Anisidin, Dianisidin und Guajacol dient. Mit Ammoniak liefert es o-Nitranilin und mit Anilin o-Nitrodiphenylamin, für die bislang noch keine Verwendung gefunden ist. Aus p-Chlornitrobenzol gewinnt man durch analoge Reaktionen p-Nitrophenol, p-Nitrophenetol, p-Nitranilin etc., durch Sulfierung 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfosäure (s. d. S. 383). Namentlich die Herstellung von p-Nitranilin wird in großem Maßstabe ausgeführt.

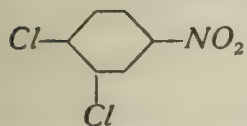
m-Chlornitrobenzol bildet rhombische Prismen, die nach Bittermandelöl riechen und leicht sublimierbar sind. *Schmelzp.* 44,4°; *Kp* 235,6°; *D* 1,534. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, weniger in kaltem Alkohol. Zur Darstellung leitet man völlig trocknes Benzol in ein Gemisch von 500 kg trockenem Nitrobenzol und 10 kg Eisenchlorid. Sobald eine Gewichtszunahme von 150 kg erfolgt ist, unterbricht

man die Chlorierung und isoliert die Verbindung durch Fraktionierung (L. VARNHOLT, *J. pr. Ch.* [2] **36**, 25 [1887]). Sie dient zur Herstellung von m-Chloranilin und liefert bei der Nitrierung 1-Chlor-3,4-dinitrobenzol.

Dichlornitrobenzole.

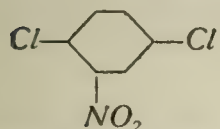
o-Chlornitrobenzol gibt bei weiterer Chlorierung hauptsächlich 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol (*Schmelzp.* 54,5°) neben wenig 1,2-Dichlor-3-nitrobenzol (*Schmelzp.* 61–62°), p-Chlornitrobenzol ausschließlich 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol (J. B. COHEN und H. G. BENNETT, *Soc.* **87**, 320ff [1905]).

1,2-Dichlor-4-nitrobenzol bildet Krystalle vom *Schmelzp.* 43° *Kp*₇₅₅ 256–260°. Zur Darstellung (Öhler, *D. R. P.* 167297, übertragen an Griesheim; C. G. SCHWALBE, W. SCHULZ und H. JOCHHEIM, *B.* **41**, 3794 [1908]) erhitzt man ein Gemisch von 20 kg p-Chlornitrobenzol



und 1 kg wasserfreiem Eisenchlorid auf 110–120° und leitet bei nur geringer äußerer Wärmezufuhr Chlor ein, bis eine Gewichtszunahme von 4,37 kg erfolgt ist. Das Reaktionsgemisch wird in kaltes Wasser gegossen und die abgeschiedene Substanz mit 50° warmem Wasser gewaschen. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Produkt dient ohne weitere Reinigung zur Herstellung anderer Farbstoffzwischenprodukte.

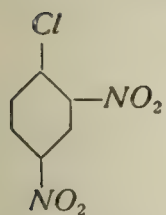
1,4-Dichlor-2-nitrobenzol, kristallisiert triklin. *Schmelzp.* 54,5°; *Kp* 266°; *D*²² 1,669. Die Verbindung löst sich wenig in kaltem Alkohol, reichlich in heißem, sowie in Benzol. Das in Stellung 1 befindliche Chloratom kann leicht gegen *OH* und *NH*₂ ausgetauscht werden.



Man stellt den Körper durch Nitrieren von p-Dichlorbenzol dar. Er findet bis jetzt keine technische Verwendung.

Chlorpolynitrobenzole.

1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, große rhombische Krystalle vom *Schmelzp.* 51°; *Kp* 315° (unter schwacher Zersetzung); *D*²² 1,697. Zur Darstellung kann man von o- oder p-Chlornitrobenzol ausgehen. Ersteres reagiert schneller als letzteres (H. MARTINSEN, *Z. phys. Ch.* **59**, 605 [1907]). Zweckmäßiger aber ist es, in das Chlorbenzol gleich beide Nitrogruppen einzuführen. Eine gute Laboratoriumsvorschrift ist die folgende: Man läßt unter gutem Rühren und zeitweiliger Kühlung 20 T. Chlorbenzol in 50 Vol.-T. Salpetersäure (1,51) einfließen. Dann fügt man zu der roten Lösung langsam 50 Vol.-T. konz. Schwefelsäure hinzu. Unter Wärmeentwicklung scheidet sich Chlordinitrobenzol ölig aus. Man vollendet die Reaktion durch Erwärmen auf dem Dampfbade. Dann gießt man die Mischung auf Eis, wäscht das schnell erstarrende Produkt mit Wasser und preßt es ab. Zur völligen Reinigung kann man es mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol auskochen und die Flüssigkeit unter Schütteln erkalten lassen. Die Ausbeute beträgt 32 T., d. h. 95% d. Th.

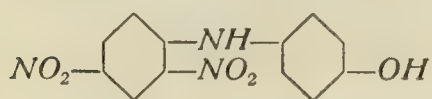


Im großen ist es vorteilhafter, von unreinem o-Chlornitrobenzol auszugehen, weil man für dieses nicht so großen Absatz hat, während das leicht rein erhältliche p-Chlornitrobenzol vielfache Verwendung findet. Man entfernt also aus dem rohen Chlornitrobenzolgemisch den größten Teil der p-Verbindung in beschriebener Weise und nitriert die ölige Lauge ähnlich wie man bei der Darstellung von m-Dinitrobenzol aus Nitrobenzol verfährt.

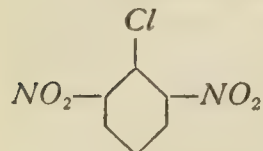
Auch bei der Nitrierung des Chlorbenzols mit Salpeter und konz. Schwefelsäure ist die Ausbeute nahezu quantitativ (A. EINHORN und C. FREY, *B.* **27**, 2457 [1894]). Darstellung aus Dinitrophenol s. F. ULLMANN, *D. R. P.* 199318.

Es sei erwähnt, daß Chlordinitrobenzol, wie viele ähnliche Körper, auf empfindlichen Hautstellen Entzündungen hervorrufen kann.

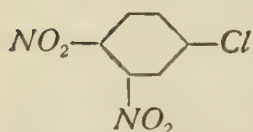
Das Halogen in der Verbindung ist reaktionsfähig. Kocht man sie mit Soda oder Lauge, so erhält man 2,4-Dinitrophenol, aus dem man durch Schwefelnatrium das Schwefelschwarz (*D. R. P.* 127825) erzeugt. Mit p-Aminophenol liefert Chlordinitrobenzol Dinitrooxydiphenylamin das Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Immedialschwarz V extra (*D. R. P.* 103861). Andere Kondensationsprodukte des Chlordinitrobenzols, die weniger wichtig sind, werden in den Patenten 110875 (*Kalle*), 113337 (*BASF*), 116418 (*Kalle*), 131469 (*KÖCHLIN*), 252642 (*Cassella*) und 265197 (*M. L. B.*) beschrieben.



1-Chlor-2,6-dinitrobenzol entsteht in geringer Menge bei der Nitrierung von o-Chlornitrobenzol als Nebenprodukt. Es bildet rhombische Prismen (aus kaltem Äther). *Schmelzp.* 42°; *Kp* 315°; *D*^{16.5} 1,6867.

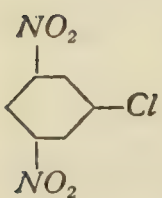


1-Chlor-3,4-dinitrobenzol existiert in verschiedenen Modifikationen (*Schmelzp.* 36,3°; 37,1°; 38,8°). Es entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei energischer Nitrierung des m-Chlornitrobenzols (A. LAUBENHEIMER, *B.* 9, 760 [1876]; H. MARTINSEN, *Z. phys. Ch.* 59, 605 [1907]). Seine in 3 stehende Nitrogruppe ist beweglich und kann leicht durch OH, NH₂, NH·C₆H₅ und SO₃H ersetzt werden.



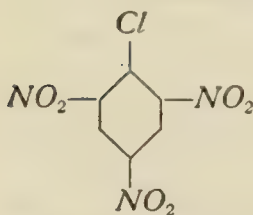
Technische Verwendung findet der Körper nicht.

1-Chlor-3,5-dinitrobenzol, bildet weiße Nadeln vom *Schmelzp.* 59°. Es ist nach dem *D. R. P.* 108165 der *Agfa* billig erhältlich. Man mischt 16,5 kg geschmolzenes m-Dinitrobenzol mit 1½ kg Eisendraht und leitet langsam Chlor ein, indem man die Temperatur stets auf 95–100° hält. Sobald die theoretische Menge Chlor aufgenommen ist, unterbricht man den Prozeß und verarbeitet das Reaktionsgemisch in bekannter Weise.



Der Körper dient als Ausgangsmaterial für Chlor-m-phenylendiamin.

1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol, Pikrylchlorid, bildet fast farblose Nadeln (aus Alkohol), monokline Prismen (aus Chloroform), Tafeln (aus Äther) vom *Schmelzp.* 83°. Die Verbindung ist in Äther schwer, in kochendem Alkohol leicht löslich. Sie liefert beim Kochen mit Sodalösung Pikrinsäure, mit Ammoniak Trinitranilin, mit Anilin Trinitrodiphenylamin, mit alkoholischem Kali Pikrinsäureäther, bei der Behandlung mit Metallen s-Trinitrobenzol, bei der Reduktion s-Triaminobenzol, kondensiert sich mit Natriumsuperoxyd (A. VOSWINKEL, *D. R. P.* 96855) und bildet Doppelverbindungen mit Kohlenwasserstoffen. Sie hat die auffallende Eigenschaft, Wolle im neutralen Bade orangerot, Seide orangegelb anzufärben.



Zur Darstellung geht man am besten vom 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol aus (*Griesheim*, *D. R. P.* 78309). 100 kg desselben werden in 200 kg rauchender Schwefelsäure (40% SO₃) gelöst. Man läßt langsam ein Gemisch von 400 kg Monohydrat und 300 kg starker Salpetersäure zufließen und erhitzt allmählich auf 140–150°. Nach dem Erkalten scheidet sich das Pikrylchlorid in Krystallen ab. Es wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert.

Die im kleinen übliche Darstellung aus Pikrinsäure und Phosphorpentachlorid (PISANI, *C. r.* 39, 852) eignet sich nicht für den Großbetrieb. Das Chlortrinitrobenzol wird nicht mehr technisch hergestellt. Einerseits ist die Verwendungsmöglichkeit zu

gering, andererseits zeigte es sich, daß die Verbindung recht bösartige Ekzeme hervorrufen kann. Erwähnt sei noch, daß man auch Pikrinsäure durch Einwirkung von Arylsulfochloriden bei Gegenwart von Diäthylanilin in Pikrylchlorid überführen kann (F. ULLMANN, *D. R. P.* 199318; derselbe und G. NADAI, *B.* **41**, 1875 [1908]).

Benzolsulfinsäure,

$C_6H_5 \cdot SO_2H$, krystallisiert in großen Prismen vom *Schmelzp.* 83–84°. Sie sind schwerlöslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sowie in Alkohol und Äther. Die Verbindung zersetzt sich bei ca. 100°. Mit Eisenchlorid gibt sie einen orangegelben Niederschlag, mit Pikrylchlorid kondensiert sie sich zu 2,4,6-Trinitrodiphenylsulfon, mit Phenol zu p-Oxydiphenylsulfid. Mit Chlor entsteht Benzolsulfochlorid etc.

Für die Darstellung existieren mehrere gute Vorschriften. Man erhält sie aus Benzol und schwefliger Säure nach der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion (E. KNOEVENAGEL und J. KENNER, *B.* **41**, 3318 [1908]; S. SMILES und R. LE ROSSIGNOL, *Proc. Chem. Soc.* **24**, 61; *Soc.* **93**, 745 [1908]). In ein Gemisch von 400 T. Benzol und 200 T. Aluminiumchlorid leitet man erst 5 T. Salzsäuregas und dann ca. 126 T. trockene schwefelige Säure unter guter Kühlung ein. Man läßt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt nach Zugabe von 260 T. Natriumhydroxyd auf dem Wasserbade und treibt unverändertes Benzol mit Wasserdampf über (250 T.). Dann fällt man die Tonerde mit Kohlensäure aus, dampft das Filtrat ein und versetzt es nach dem Abkühlen mit Salzsäure. Es scheiden sich 170 T. reine Sulfinsäure aus = 80% d. Th. (auf Aluminiumchlorid berechnet). Bequemer ist die Herstellung aus Benzolsulfochlorid (F. ULLMANN und G. PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1151 [1901]). Man kocht ein Gemisch von 20 T. Benzolsulfochlorid, 100–120 Vol.-T. Äther, 20–25 T. Zinkstaub und 1–2 T. Wasser unter häufigem Schütteln, bis es in eine graue, dicke Paste des Zinksalzes der Benzolsulfinsäure übergegangen ist. Dieses wird abgesaugt und durch Erwärmen mit Sodalösung zerlegt. Das eingedampfte Filtrat wird angesäuert etc. Die Ausbeute beträgt 95% d. Th. S. ferner *M. L. B.*, *D. R. P.* 224019.

Darstellung aus Anilin s. L. GATTERMANN, *B.* **32**, 1136 [1899]; *Bayer*, *D. R. P.* 95830, 100702, BASLER CHEM. FABR. *D. R. P.* 130119.

Benzolsulfinsäure wurde als ein für Menschen und Tiere unschädliches Desinfektionsmittel in Vorschlag gebracht (*Heyden*, *D. R. P.* 88053).

Benzolsulfosäuren.

Benzolsulfosäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H$, krystallisiert mit 1 Mol. H_2O in großen, farblosen, sehr zerfließlichen Tafeln vom *Schmelzp.* 43–44°; wasserfrei destilliert sie im Vakuum des Kathodenlichts bei 135–137° und erstarrt beim Abkühlen zu einer strahligen Krystallmasse vom *Schmelzp.* 65–66°. Ihr Natriumsalz enthält 1 Mol. Krystallwasser, bildet Blätter (aus Alkohol) und löst sich bei 30° in $1\frac{3}{4}$ T. Wasser.

Die Sulfurierung des Benzols verläuft unmeßbar schnell. Sie ist in demselben Augenblick vollzogen, in dem das Benzol in Lösung gegangen ist (H. MARTINSEN, *Z. phys. Ch.* **59**, 620 [1907]). In 200 T. Schwefelsäure (8% SO_3) läßt man unter dauerndem Rühren 50 T. Benzol in dem Maße, wie es in Lösung geht, einfließen. Durch Wasserkühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur nicht über 50° steigt. Das Natriumsalz wird durch Zusatz kalter Kochsalzlösung zur Ausscheidung gebracht. Wenn man auf 5 Vol.-T. Sulfurierungsgemisch 9 Vol.-T. gesättigte *NaCl*-Lösung anwendet, dann ist die Ausbeute am größten (A. SEYEWETZ und L. POIZAT, *Bl.* [4] **9**, 249 [1911]; H. W. HOCHSTETTER, *Am. Soc.* **20**, 549 [1898]).

Sie bleibt wenig hinter der Theorie zurück (A. O. MÜHLHÄUSER, *Dingler* 263, 155 [1887]).

Benzolsulfosäure dient zur Herstellung von synthetischem Phenol.

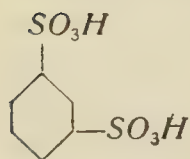
Benzolsulfochlorid, $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$, bildet eine ölige, penetrant riechende Flüssigkeit, die in der Kälte zu großen, kompakten Krystallen vom *Schmelzp.* $14,5^\circ$ erstarrt. Kp $251,5^\circ$; Kp_{10} 120° ; D^{23} 1,378; D_{15}^{15} 1,3842. In Wasser unlöslich, wird die Verbindung kaum von ihm angegriffen. Mit Alkoholen bildet sie in der Kälte die entsprechenden Ester, mit Aminen leicht Amide, z. B. mit Ammoniak Benzolsulfonamid (*Schmelzp.* 156°).

Zur Darstellung läßt man auf 10 T. bei 150° getrocknetes benzolsulfosaures Natrium 5,5 T. Phosphorpentachlorid einwirken und erwärmt 3–4 Stunden im Ölbad auf 130° . Das Gemisch wird in üblicher Weise verarbeitet. Ausbeute 97% d. Th. (E. BOURGEOIS, *R.* 18, 432 [1899]), zweckmäßiger ist aber die direkte Gewinnung aus Benzol durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure. 80 T. von letzterer läßt man bei 5° auf 20 T. Benzol tropfen. Man sorgt durch fleißiges Rühren für gute Mischung der Reagenzien. Nach beendeter Umsetzung läßt man über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt dann auf Eis. Neben dem Benzolsulfochlorid ist Sulfobenzid entstanden, das durch Vakuumdestillation von ersterem getrennt wird. Ausbeute 26 T. neben 11,5 T. Sulfobenzid, das als Rückstand verbleibt (SACCHARINFABRIK A.-G., VORM. FAHLBERG, LIST & CO, *D. R. P.* 224386; F. ULLMANN, *B.* 42, 2057 [1909]; R. PUMMERER, *B.* 42, 1802, 2274 [1909]).

Benzolsulfochlorid wird nicht im großen verwendet. Es dient zum Schutze von Aminogruppen bei Nitrierungen. Bekannt ist seine Anwendung zur Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Amine. Mit ersteren bildet es alkylierte Benzolsulfonamide, die meist in Alkalien löslich sind, während die entsprechenden Amide sekundärer Basen von Alkalien nicht aufgenommen werden. Mit tertiären Basen reagiert das Amid überhaupt nicht (O. HINSBERG, *B.* 23, 2963 [1890]; 33, 3526 [1900]; P. DUDEN, *B.* 33, 477 [1900]).


Das Sulfobenzid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, bildet weiße, durchsichtige Blättchen vom *Schmelzp.* 128° . Kp_{18} $232,5^\circ$; Kp_{15} 230° . Es ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Es bildet sich in beträchtlicher Menge auch bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzol (BERTHELOT, *B.* 9, 349 [1876]). Es ist als Campherersatzmittel vorgeschlagen worden.

m-Benzoldisulfosäure entsteht neben der p-Verbindung, wenn man Benzol oder Benzolsulfosäure mit einem Überschuß rauchender Schwefelsäure behandelt. Die erstere bildet sich wesentlich bei kürzerer Dauer der Einwirkung und niedrigerer Temperatur, die letztere bei längerer Dauer und höherer Temperatur. Man kann die Reaktion so leiten, daß keine nennenswerte Menge der p-Säure entsteht. Sulfuriert man aber in Gegenwart von Quecksilber, so können sich bis 34% der letzteren Säure bilden. Beide Isomeren können ineinander übergehen (R. BEHREND und M. MERTELSMANN, *A.* 378, 352 [1911]).

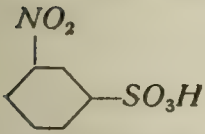


Man schüttelt 50 T. Benzol unter 40° mit 200 T. rauchender Schwefelsäure und erwärmt allmählich auf 100° , bis alles Benzol gelöst ist. Dann erhitzt man noch mehrere Stunden auf 275° , gießt das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in Wasser und beseitigt die Schwefelsäure in üblicher Weise mit Kalkmilch etc. Mit niedrigerer Temperatur (225°) kommt man aus, wenn man der obigen Schwefelsäurelösung 57 kg scharf getrocknetes und fein gemahlendes Sulfat zusetzt. Man muß

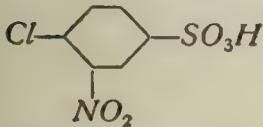
dann 8 Stunden erwärmen. Aus 50 *kg* Benzol erhält man ca. 160 *kg* benzoldisulfo-saures Natrium (O. MÜHLHÄUSER, *Dingler* **263**, 155 [1887]). Das Kaliumsalz der Metasäure krystallisiert mit 1 *Mol.* H_2O und löst sich zu 66,6 T. in 100 T. kochendem Wasser, während unter denselben Bedingungen von dem Salz der p-Säure 100 T. in Lösung gehen. Diese verschiedene Löslichkeit gestattet die Trennung der Verbindungen; doch wird eine solche in praxi nicht vorgenommen, weil beide Säuren in der Natronschmelze Resorcin geben (wichtigste Anwendung!). Das Natriumsalz der m-Verbindung krystallisiert mit 4 H_2O . m-Benzoldisulfochlorid bildet monokline Prismen vom *Schmelz*p. 63° . Das entsprechende Amid schmilzt bei 229° .

p-Chlorbenzolsulfosäure, krystallisiert in seideglänzenden, dünnen Nadeln,  hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. *Schmelz*p. 68° ; *Kp* $147-148^\circ$. Das Kaliumsalz bildet weiße, rhombische Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Das Natriumsalz hat ähnliche Eigenschaften.

Man trägt 34 *kg* Chlorbenzol in ein Gemisch von 72 *kg* Monohydrat und 30 *kg* rauchender Schwefelsäure (25 % SO_3) ein und erwärmt bis zum Verschwinden des Öles auf dem Dampfbade. Beim Abkühlen krystallisiert die Sulfosäure aus und kann in bekannter Weise als Natrium- oder Kaliumsalz isoliert werden. Doch wird die schwefelsaure Lösung gewöhnlich auf Chlornitrobenzolsulfosäure weiter verarbeitet (*Agfa*, *D. R. P.* 116759; R. OTTO und L. BRUNNER, *A.* **143**, 102 [1867]; GLUTZ, *A.* **143**, 184 [1867]). Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Verbindung erhält man Sulfanilsäure (*Agfa*, *D. R. P.* 205150).

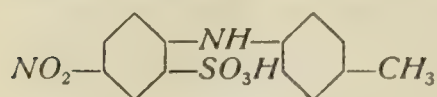
m-Nitrobenzolsulfosäure, entdeckt von LAURENT (*J.* **1850**, 418), krystallisiert  in großen, flachen, zerfließlichen Blättern. Sie entsteht als Hauptprodukt sowohl bei der Nitrierung der Benzolsulfosäure, wie bei der Sulfurierung des Nitrobenzols (V. MEYER und O. STÜBER, *A.* **165**, 164 [1873]; H. LIMPRICHT, *A.* **177**, 60 [1875]). Im letzteren Falle bilden sich nur etwa 10 % der beiden isomeren Säuren. Man trägt 1 T. Nitrobenzol in 4 T. rauchende Schwefelsäure ein und erwärmt zuletzt auf etwa 80° , bis eine Probe sich klar in Wasser löst. Für die Überführung in Metanilsäure — einzige Verwendung der Säure — kann das Produkt direkt benutzt werden. Doch kann man ev. das Natriumsalz durch Aussalzen oder das Calciumsalz in bekannter Weise isolieren. Das Chlorid der Säure schmilzt bei $60,5^\circ$. Es kann durch Einwirkung von Chlorsulfosäure (150 *kg*) auf Nitrobenzol (75 *kg*) unmittelbar leicht erhalten werden (*Heyden*, *D. R. P.* 89997). Das entsprechende Amid schmilzt bei 161° .

m-Nitrobenzolsulfosäure ist zur Trennung seltener Erden benutzt worden (O. HOHNBERG, *Ch. Ztrbl.* **1906**, II, 1595).

1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfosäure, bildet große, trikline, in Alkohol  sehr schwer lösliche Tafeln. Man erhitzt 157,5 T. p-Chlornitrobenzol mit 200 *Vol.*-T. rauchender Schwefelsäure (20 % SO_3) 6 Stunden unter Rühren auf 160° . Nach dem Erkalten gießt man die Schmelze in 425 T. Eiswasser. Aus der braunen Lösung scheidet sich die Säure in Krystallen ab, die man absaugt und mit etwas verdünnter Salzsäure wäscht. Sie kann ev. aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert werden. Ausbeute 246 T. = 91 % der Theorie. Gewöhnlich wird aber aus dem Sulfurierungsgemisch das Natriumsalz der Säure durch Kochsalzlösung ausgefällt. Seinen Gehalt bestimmt man durch Reduktion zur Chloranilinsulfosäure, die mit Natriumnitrit titriert wird (FR. ULLMANN und K. JÜNGEL, *B.* **42**, 1077 [1909]; P. FISCHER, *B.* **24**, 3194 [1891]; AD. CLAUS und CHR. MANN, *A.* **265**, 88 [1891]).

Das Natriumsalz der Säure krystallisiert mit 1 Mol. H_2O in Nadeln oder Blättchen. Ihr Chlorid bildet Säulen vom *Schmelzp.* 89–90°, ihr Amid glänzende Nadeln vom *Schmelzp.* 185–186°.

Die technische Verwendung der Verbindung beruht auf ihrer Fähigkeit, das Chlor gegen Aminreste auszutauschen. Mit Ammoniak erhält man 4-Nitranilin-3-sulfosäure, die zur Herstellung von Azofarbstoffen dient, mit Toluidin Nitrophenyltolylaminsulfosäure, aus deren Reduktionsprodukt man Azofarbstoffe (Nerol) gewinnt. Mit p-Aminophenol, p-Anisidin und m-Toluyldiamin (*Agfa*, *D. R. P.* 107061) entstehen analoge Verbindungen.

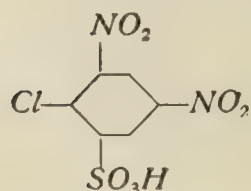


1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure krystallisiert aus Wasser, namentlich bei Zusatz von etwas Salzsäure, in feinen weißen Nadelchen, die in Alkohol und Eisessig löslich sind, unlöslich in Äther und Benzol und sich oberhalb 200° zersetzen. Zum Zwecke der Darstellung geht man von der aus 35 kg Chlorbenzol erhaltenen schwefelsauren Lösung von p-Chlorbenzolsulfosäure (s. d.) aus. Man läßt in die erkaltete Flüssigkeit 26 kg 87% ige Salpetersäure einfließen und die Nitrierung sich bei 40° vollziehen (*Agfa*, *D. R. P.* 116759; P. FISCHER, *B.* 24, 3185 [1891]). Isolierung erfolgt als Natriumsalz in bekannter Weise. Zu derselben Verbindung gelangt man auch durch Sulfurierung von o-Chlornitrobenzol. Ihr Chlorid schmilzt bei 40–41°, ihr Amid bei 175–176°. Auch hier ist das Halogen durch Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet und kann leicht durch Aminreste, z. B. Toluyldiamin (*Agfa*, *D. R. P.* 107521), ersetzt werden.

1-Chlor-2, 6-dinitrobenzol-4-sulfosäure stellt eine strahlig-krystallinische Masse dar, äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol. Man kann zur Darstellung die schwefelsaure Lösung der 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure, deren Gewinnung vorstehend beschrieben ist, benutzen (*Agfa*, *D. R. P.* 116759; F. ULLMANN und E. KUHN, *A.* 366, 102 [1909]). Man fügt ihr 100 kg Schwefelsäure (60% SO_3) und 40 kg Kalisalpeter hinzu und erhitzt die Mischung vorsichtig einige Stunden auf 90°. Zweckmäßiger aber ist es, vom 1-chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosaurem Kalium auszugehen. Man löst 50 T. desselben in 200 T. rauchender Schwefelsäure (23% SO_3), läßt ein Gemisch von 35 Vol.-T. derselben Schwefelsäure und 35 Vol.-T. Salpetersäure (1,5) unter Rühren hinzufließen, erhitzt dann langsam auf 90° und erhält die Mischung 10 Stunden auf dieser Temperatur. Dann gießt man auf 2000 T. Eis. Das Kaliumsalz der Säure scheidet sich größtenteils direkt ab. Der Rest kann durch Kaliumchlorid ausgesalzen werden. Ausbeute 45 T. 88,9% iges Salz, das sind 75% d. Th. Die Gehaltsbestimmung kann durch das in Wasser sehr schwer lösliche Anilinsalz erfolgen. Das Kaliumsalz krystallisiert in farblosen Nadeln und schmilzt bei ca. 293°; es ist in kochendem Wasser leicht, in Alkohol schwer-löslich. Bei 20° lösen sich 4,25 T. in 100 T. Wasser. Das Chlorid schmilzt bei 89°.

Die Verbindung tauscht ihr Chloratom mit großer Leichtigkeit gegen Ammoniakreste aus, z. B. gegen NH_2 , $NH \cdot C_6H_5$ etc.

1-Chlor-2, 4-dinitrobenzol-6-sulfosäure (F. ULLMANN und E. HERRE, *A.* 366, 111 [1909]). Man löst 27,5 T. 1-chlor-4-nitrobenzol-2-sulfosaures Kalium, das bei 115° getrocknet wurde, in 69 Vol.-T. rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) auf und läßt langsam eine Mischung von 19,2 Vol.-T. derselben Schwefelsäure und ebensoviel Salpetersäure (1,5) zufließen, indem man durch äußere Kühlung die



Temperatur auf 20° hält. Dann erwärmt man 4—5 Stunden auf 90—94° und gießt am nächsten Tage auf 450—500 T. Eis. Durch gesättigte Kaliumchloridlösung fällt man das Kaliumsalz der Säure aus. Die Ausbeute beträgt etwa 26 T. eines 90%igen Produktes. Aus dem chlorbenzolsulfosauren Natrium erzielt man bei entsprechender Verarbeitung eine Ausbeute von 86.2% d. Th. an chlordinitrobenzolsulfosaurem Natrium. Der Verlauf der Nitrierung kann durch Barytwasser kontrolliert werden. Hierbei gibt die Dinitroverbindung sofort das fast unlösliche dinitrophenolsulfosaure Barium, während Chlornitrobenzolsulfosäure in ihr leicht lösliches Salz übergeht.

Das Kaliumsalz bildet weiße Blättchen oder Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich, sehr leicht in heißem, sehr schwer in Alkohol. Das Chlor ist äußerst reaktionsfähig, so daß es schon beim Lösen der Säure in Alkalien gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Ebenso reagiert die Säure glatt mit Anilin etc.

Hexahydrobenzol, Cyclohexan, C_6H_{12} , kommt im rumänischen, russischen und galizischen Petroleum vor. In reinem Zustand bildet es eine Flüssigkeit, deren Geruch an den des Chloroforms und Rosenöls erinnert. *Schmelzp.* 6,5°; *Kp*₇₅₅ 81°; *D*^{18.7} 0,7808. Künstlich wird es durch Reduktion von Benzol mit Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem, reduziertem Nickel in glatter Reaktion dargestellt, am besten bei einer Temperatur von 170—200° (P. SABATIER und J. B. SENDERENS, *A. ch.* [8] 4, 319, 360 [1905]; *C. r.* 132, 1284 [1901]; P. SABATIER und A. MAILHE, *C. r.* 137, 240 [1903]). Darstellung mit Hilfe von Platinschwarz s. R. WILLSTÄTTER und V. HATT, *B.* 45, 1471 [1912].

Literatur: The Chemical Trade Journal 38, 59 [1906]; E. GRANDMOUGIN, *La Technique moderne* 5, 217 [1913].
F. Ullmann und G. Cohn.

Benzolichtfarbstoffe (Bayer), 1909, sind substantive Disazofarbstoffe für Baumwolle von ausgezeichneter Lichtechtheit, die sich von der arylierten J-Säure (2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure) ableiten. Hierhin gehören:

Benzolichtblau FFG, FR, 1913, egalisieren im Soda-Salzbade gut, auch für Glanzstoff und Viscose geeignet, auf Halbwolle und Halbseide färben sie die tierische Faser kaum an, mit Rongalit C weiß ätzbar. Die ältere Marke 4 GL (1911) färbt ein klares reines Blau.

Benzolichtbordeaux 6 BL, 1909, färbt Halbwolle nahezu fasergleich; mit Rongalit, Zinkstaub und Rhodanzinn weiß ätzbar.

Benzolichtbraun GL, RL, 3 GL, 1912, egalisieren gut, sind alkali-, säure-, reib- und lagerecht und eignen sich auch für Kunstseide. Halbwolle färben die beiden ersten Marken bei 90—95° nahezu fasergleich, während 3 GL die Baumwolle tief, die Wolle dagegen kaum anfärbt.

Benzolichteosin BL, 1911, gibt lebhaft, klare Rosatöne und egalisiert gut; für die Apparatfärberei geeignet. In Halbwolle wird die Wolle etwas stärker angefärbt, in Halbseide bleibt dagegen die Seide fast weiß.

Benzolichtgelb 4 GL extra, RL, 1909, egalisieren gut, sind für die Apparatfärberei geeignet, besonders weil gegen Kupfer und Eisen unempfindlich. Halbwolle läßt sich fasergleich färben, in Halbseide bleibt die Seide fast rein weiß. Mit Rongalit C und Zinkstaub-Bisulfit weiß ätzbar.

Benzolichtorange 2 RL, 1909, egalisiert vorzüglich und ist mit Rongalit C und Zinkstaub-Bisulfit weiß ätzbar.

Benzolichtrot 8 BL, 1909, 6 BL, 1912, aus Aminoazobenzolsulfosäure und Benzoyl-J-Säure, egalisieren gut und sind alkali-, säure-, reib- und bügelecht.

Benzolichtrubin BL, 1910, Disazofarbstoff mit endständiger Acetyl-J-Säure, mit Zinnsalz und Rongalit C ätzbar.

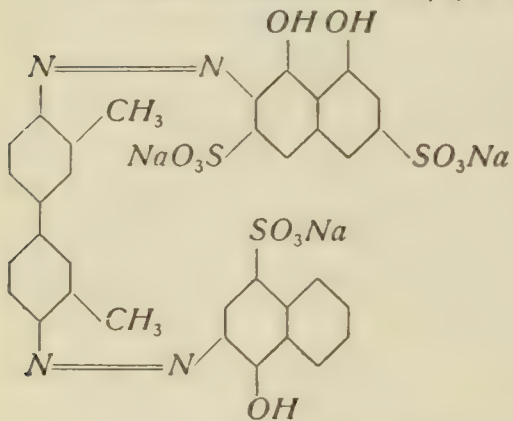
Benzolichtscharlach 5 B, 2 G, 1911, egalisieren gut und sind alkali-, säure- und reibecht. Ristenpart.

Benzolinar, mit Birnäther parfümiertes Gemisch aus 1 T. Äther und 4 T. Benzol. Fleckenreinigungsmittel. Zernik.

Benzomarineblau B (Bayer), substantiver Azofarbstoff von sattem Ton, in seiner Echtheit dem Benzoindigoblau entsprechend. Ristenpart.

Benzonaphthol (Heyden), Naphtholum benzoicum, durch Benzoylieren von β -Naphthol gewonnen, bildet ein farb- und geruchloses Pulver vom *Schmelzp.* 110°, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. In Dosen von 0,25–0,5 g mehrmals täglich als Darmantisepticum empfohlen. Zernik.

Benzoneublau 2 B, 5 B und BX (Bayer), 1909, substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin mit je 1 Mol. Chromotropsäure und α -Naphtholsulfosäure NW. Blaues Pulver, in Alkohol unlöslich, gibt auf Baumwolle in direkter Färbung ein klares Blau, das mit Reduktionsmitteln gut ätzbar ist. Die Marke BX ist alkali- und säureecht. Ristenpart.



Benzoneurot 4 B (Bayer), 1910; substantiver Baumwollfarbstoff, gilt als billiger Ersatz für Benzoechtscharlach 4 BS, wo keine hohe Säureechtheit gefordert wird. Der Farbstoff ist unempfindlich gegen Kupfer und Eisen, eignet sich daher gut für die Apparatfärberei. Wegen seiner Beständigkeit gegen Natronlauge für den Creponartikel geeignet. Ristenpart.

Benzonitril, $C_6H_5 \cdot CN$, ist ein farbloses, nach Bittermandelöl riechendes Öl. *Schmelzp.* – 12,9°; *Kp* 190,7°; *Kp*₁₀ 69,1°; *D*₁₅²⁰ 1,0102; *D*₄²⁵ 1,001. Es wurde von G. KRAEMER und A. SPILKER (B. 23, 78 [1890]) im Steinkohlenteer nachgewiesen, u. zw. seinem *Kp* entsprechend in der Carbolölfraction.

Man isoliert es nicht aus dem Teer, sondern gewinnt es nach den üblichen synthetischen Methoden der organischen Chemie aus Benzamid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, aus Benzoesäure durch Destillation mit Rhodanamon oder Rhodanblei, aus benzolsulfosaurem Natrium durch Verschmelzen mit Cyankalium, am zweckmäßigsten aber aus Anilin, indem man dessen NH_2 -Gruppe durch CN in üblicher Weise ersetzt (T. SANDMEYER, B. 17, 2653 [1884]).

Zu einer warmen Lösung von 25 T. Kupfervitriol in 150 T. Wasser gießt man eine Lösung von 28 T. 96%igem Cyankalium. Man erhitzt die Flüssigkeit auf 90° und läßt eine Diazobenzol-lösung langsam hinzuließen. Letztere wird aus 9,3 T. Anilin, 80 T. Wasser, 20,6 T. Salzsäure (*D* 1,17) und einer Lösung von 7 T. Natriumnitrit wie üblich erhalten. Das Nitril wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, mit Natronlauge und Schwefelsäure gewaschen und fraktioniert. Die Ausbeute beträgt 60% d. Th.

Wenn das Benzonitril auch aus dem Steinkohlenteer nicht als solches gewonnen wird, so wird es doch in einigen Teerdestillationen in Gestalt von Benzoesäure nach dem D. R. P. 109122 der A.-G. FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE zu gute gebracht. Zu diesem Zwecke wird das mittels verdünnter Natronlauge von den Phenolen befreite, ausgelaugte Carbolöl mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,4 so lange gekocht, als noch Ammoniak entweicht. Die am Boden gesammelte, wässrige Schicht von benzoesaurem Natrium wird zunächst mit Kohlensäure von Resten von

Phenolen befreit und dann mit Schwefelsäure zersetzt. Die aus Teer gewonnene Benzoesäure hat vor der synthetischen, aus Toluol hergestellten den Vorzug, absolut frei von Chlor zu sein (vgl. auch Benzoesäure Bd. II, 327). *Weger.*

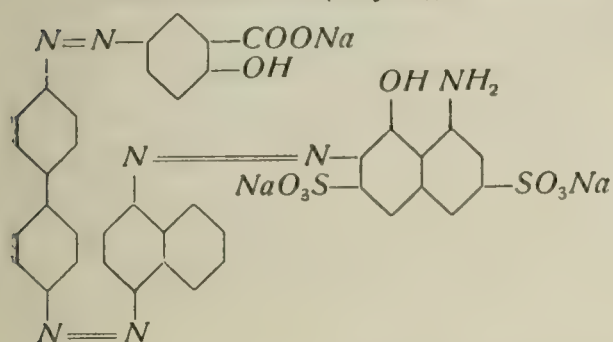
Benzonitrol (*Bayer*) ist eine haltbare Verbindung des Diazo-p-nitranilins.

Ristenpart.

Benzonitrolfarbstoffe (*Bayer*) werden nach der direkten Färbung auf Baumwolle mit Diazo-p-nitranilin auf der Faser gekuppelt. Dadurch wird ihre Waschechtheit erhöht. Hierhin gehören: Benzonitrolbordeaux G, zugleich säureecht; Benzonitrolbraun G, 2 R; Benzonitrolschwarz B, T.

Ristenpart.

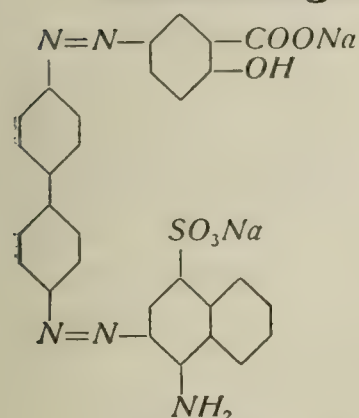
Benzoolive (*Bayer*), 1891 von LAUCH, ULRICH und DUISBERG hergestellter substantiver Trisazofarbstoff aus Benzidin mit je



1 Mol. Salicylsäure und α -Naphthylamin, abermals diazotiert und gekuppelt mit H-Säure. Schwarzes Pulver, in Alkohol unlöslich, färbt Baumwolle im Kochsalzbade ziemlich licht-, seifen- und säureecht olive.

Ristenpart.

Benzoorange R (*Bayer, Sandoz*), 1887 von DUISBERG hergestellter substantiver

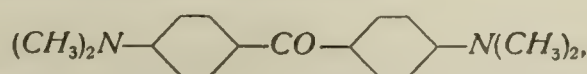


Disazofarbstoff aus Benzidin und je 1 Mol. Salicylsäure und Naphthionsäure. *D. R. P.* 31658 und 44797 (*Friedländer* 1, 465 und 2, 349). Braunrotes krystallinisches Pulver, in Alkohol wenig löslich, färbt auf Baumwolle im Salzbade und auf chromierte Wolle ein gelbliches Orange.

Ristenpart.

Benzophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$, entdeckt von PELIGOT (*A.* 12, 41 [1834]), bildet große rhombische Prismen vom *Schmelzp.* 49° , krystallisiert aber unter bestimmten Bedingungen in monoklinen Prismen vom *Schmelzp.* 26° , die leicht unter Wärmeentwicklung in die erste Modifikation übergehen (*R. MEYER, B.* 22, 550 [1889]). Kp_{754} $305,7^\circ$; Kp_0 95° ; D_{20}^{20} 1,0976. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Man stellt sie durch Einwirkung von Benzoylchlorid (750 T.) auf Benzol (750 T.) in Schwefelkohlenstofflösung (750 T.) bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid (1000 T.) dar (Ausbeute 750 T.) und reinigt sie durch Destillation (*A. FRIEDEL und J. CRAFTS, A. ch.* [6] 1, 510, 518 [1884]; dieselben und E. ADOR, *B.* 10, 1854 [1877]; K. ELBS, *J. pr. Ch.* [2] 35, 465 [1887]). Benzophenon findet nur für wissenschaftliche Zwecke Verwendung. Technisch wichtig sind Trioxybenzophenon (s. Alizarin gelb A in Teig, Bd. I, 215) und

p, p-Tetramethyldiaminobenzophenon,



MICHLERSches Keton. Dieses besteht in reinem Zustande aus fast farblosen, silberglänzenden Blättern vom *Schmelzp.* 174° und siedet unter erheblicher Zersetzung über 360° . Es ist leicht löslich in Alkohol und Äther. Bei der Reduktion

liefert es Tetramethyldiaminobenzhydrol, bei der Sulfurierung Mono- und Disulfosäuren, beim Erhitzen mit Salmiak und Zinkchlorid Auramin, bei der Kondensation mit Dimethylanilin Methylviolett; desgleichen vereinigt es sich mit anderen aromatischen Basen (z. B. Phenyl- α -naphthylamin), wie auch mit Phenolen. Durch Erhitzen mit Benzylchlorid lassen sich die Methylgruppen sukzessive gegen Benzylgruppen austauschen (BASF, D. R. P. 72808).

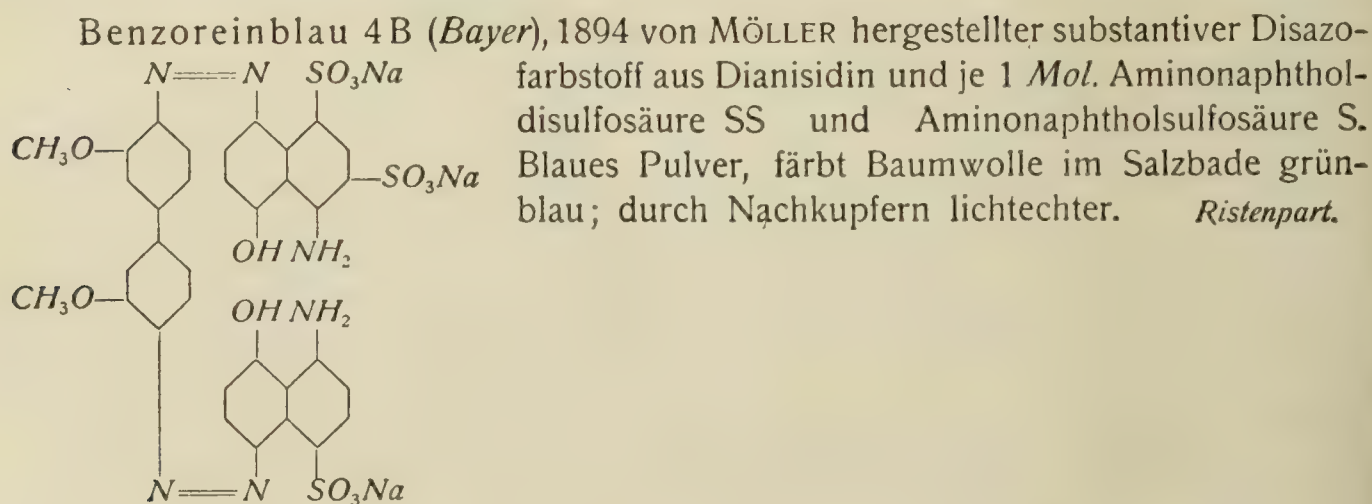
MICHLERS Keton entsteht beim Kochen von Auramin oder Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol mit Salzsäure. Dargestellt wird es durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin (W. MICHLER, B. 9, 716 [1876]; ders. und CH. DUPERTUIS, B. 9, 1900 [1876]). Man leitet bei gewöhnlicher Temperatur so lange Phosgen in Dimethylanilin ein, bis letzteres $\frac{1}{2}$ Mol. des Gases aufgenommen hat. Der erhaltene Krystallbrei, welcher größtenteils außer salzsaurem Dimethylanilin Dimethylaminobenzoylchlorid $(CH_3)_2N-C_6H_4-COCl$ enthält, wird hierauf längere Zeit in einem geschlossenen Gefäße auf dem Wasserbade erhitzt. Unverändertes Dimethylanilin wird mit Wasserdampf abgeblasen. Das Keton scheidet sich blau gefärbt ab. Es wird zur Reinigung in Salzsäure gelöst und aus dem Filtrat mit Natronlauge in hellen Flocken ausgefällt, die man nötigenfalls aus Alkohol umkrystallisieren kann.

Die Base dient zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, wie Krystallviolett, Äthylviolett, Säureviolett BN und 6 BN, Victoriablau 4 R, R und B, Wollgrün S.

In ganz analoger Weise stellt man **Tetraäthyldiaminobenzophenon** dar (W. MICHLER und A. GRADMAN, B. 9, 1914 [1876]). Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen Blättchen vom Schmelzp. $95-96^\circ$ und findet zur Fabrikation von Nachtblau und Alkaliviolett 6 B Verwendung. G. Cohn.

Benzopurpurin B, 4 B, 6 B, 10 B (Agfa, Bayer, Griesheim, Leonhardt, t. Meer), von DUISBERG, PFAFF, G. SCHULTZ entdeckt, entsprechen Baumwollrot B, 4 B, 6 B, 10 B (Ciba) Bd. II, 202. Ristenpart.

Benzoreinblau konz. (Bayer), von BAMMANN und ULRICH 1890 hergestellt, entspricht Azidinreinblau Bd. II, 66. Ristenpart.

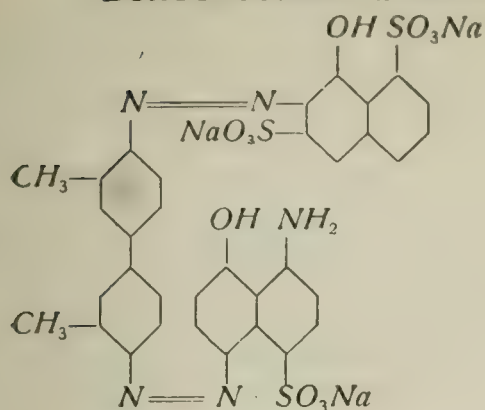


Benzorhodulinrot B, 3 B (Bayer), substantive Azofarbstoffe, färben ein lebhaftes, säure- und waschechtes Heliotrop direkt auf Baumwolle. Ristenpart.

Benzorot 10 B, 12 B, SG (Bayer), substantive Azofarbstoffe, geben billige säureechte Rot in direkter Färbung auf Baumwolle. Ristenpart.

Benzorotblau G und R (*Bayer*), 1894 von MÖLLER hergestellte substantive Disazofarbstoffe aus Tolidin bzw. Benzidin und je 1 Mol. α -Naphtholdisulfosäure ϵ und Aminonaphtholsulfosäure S. Blaue bzw. violette Pulver, in Alkohol unlöslich, färben Baumwolle in direkter Färbung blau, egalisieren gut und sind zwar wenig licht-, chlor- und waschecht, aber gut alkali-, säure- und bügelecht.

Ristenpart.



Benzorubin SC, 1910, HW, 1912 (*Bayer*), substantive Baumwollfarbstoffe, von besonderem Interesse für die Halbwollfärberei, da im neutralen Glaubersalzbade nach der Einbadmethode die Baumwolle wesentlich tiefer gedeckt wird. Die Marke SC ist mit Rongalit weiß ätzbar, die Marke HW gut säure- und lichtecht.

Ristenpart.

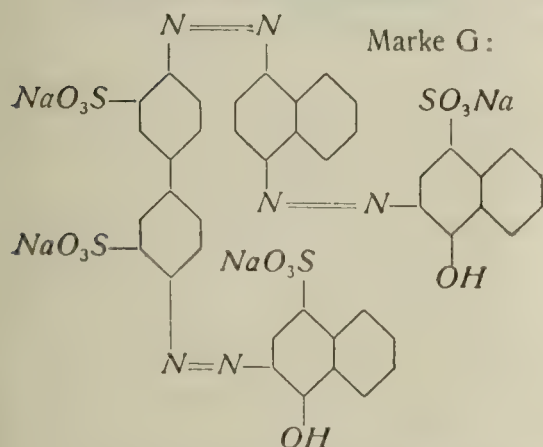
Benzosalin, Benzoylsalicylsäuremethylester (HOFFMANN-LA ROCHE). Die dem Benzosalin zu grunde liegende Benzoylsalicylsäure wird nach D. R. P. 169247 dargestellt, indem man Dinatriumsalicylat mit durch Benzin, Äther od. dgl. verdünntem Benzoylchlorid behandelt und aus dem entstandenen Natriumsalz die freie Säure, zweckmäßig mit Essigsäure, abscheidet. Benzosalin bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. $84-85^{\circ}$, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther. Es wird erst im Darm allmählich verseift; deshalb wurde es 1905 als mild und langsam wirkendes Salicylpräparat empfohlen, hat aber keine sonderliche Bedeutung erlangt.

Zernik.

Benzoschwarz HW (*Bayer*), 1910, substantiver Azofarbstoff, liefert ein grünstichiges Schwarz auf Baumwolle; für die Apparatefärberei sehr geeignet.

Ristenpart.

Benzoschwarzblau G und 5G (*Bayer*), 1887 von LAUCH und KAHN her-



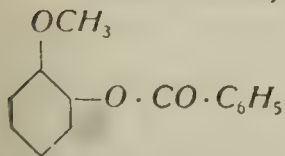
Marke G:

gestellte substantive Trisazofarbstoffe aus Benzidin-disulfosäure und je 1 Mol. α -Naphthylamin und 1-Naphthol-4-sulfosäure bzw. 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure, nochmals diazotiert und gekuppelt mit 1 Naphthol-4-sulfosäure bzw. 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure. Die Benzidindisulfosäure wird nach D. R. P. 44779 (*Friedländer 2*, 405) dargestellt. Die Farbstoffe stellen schwarze bis graue Pulver dar, in Alkohol unlöslich, in direkter Färbung auf Baumwolle ziemlich licht-, wasch- und säureecht.

Die Marke R ist zusammengesetzt wie G, nur ist an Stelle der Benzidindisulfosäure Tolidin als Tetrazokomponente getreten. In ihren Eigenschaften entspricht sie, abgesehen von dem röteren Tone, ebenfalls den vorhergehenden Marken.

Ristenpart

Benzosol, M. L. B., D. R. P. 55280, Benzoylguajacol, Guajacolbenzoat, ist ein farbloses, krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver vom Schmelzp. 61° , unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol. Es passiert den Magen unzersetzt und wird erst im Darm in Guajacol und Benzoessäure gespalten.



Darstellung. 1 In einen mit Heiz-, Kühl- und Rührvorrichtung versehenen Apparat gibt man 90 kg Natronlauge (36° Bé), 120 kg Wasser und 40 kg Guajacol, läßt unter strengem Innehalten einer Temperatur von 15° 50 kg Benzoylchlorid zufließen und rührt dann noch einige Stunden weiter, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Das Reaktionsprodukt wird bei 35° getrocknet, im Vakuum destilliert (Kp_{14} 210–220°) und aus 1½ T. Alkohol (95°) unter Zusatz von etwas Knochenkohle umkrystallisiert.

2. In einem Schmelzkessel erwärmt man ein Gemisch von 125 kg wasserfreiem Guajacol und 14 kg Benzoylchlorid im Wasserbade auf etwa 85°. Man rührt mit einem Glasstabe um, indem man ca. 100 g Zinkstaub zufügt. Nach ca. 10–15 Stunden ist die ziemlich heftige Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wird mit warmem Wasser bis zur Säurefreiheit ausgewaschen und wie oben verarbeitet.

Ausbeute 100–120% des angewandten Guajacols. Aus den alkoholischen Laugen fällt man durch Wasserzusatz die letzten Reste der Verbindung aus, trocknet sie und verarbeitet sie weiter.

Knecht.

Benzostahlblau G (Bayer), 1910, substantiver Baumwollfarbstoff, egalisiert im Soda-Glaubersalzbade gut, ist alkali-, säure- und lichtecht und dürfte in hellen Tönen den Ansprüchen der Buntweberei an Waschechtheit genügen. Auch für Seide und Kunstseide geeignet. Weder kupfer- noch eisenempfindlich. Mit Rongalit C und Zinkstaub weiß ätzbar.

Ristenpart.

Benzotiefschwarz SS (Bayer), 1910, substantiver Baumwollfarbstoff von sehr gutem Egalisierungsvermögen im Soda-Glaubersalzbade und von sehr guter Lichtechtheit. Schon die Waschechtheit der direkten Färbung ist verhältnismäßig gut, wird aber noch erhöht durch eine Nachbehandlung mit Formaldehyd oder Fluorchrom. Die Färbungen auf Seide sind wasserecht. Der Farbstoff eignet sich auch für Glanzstoff, ist gegen Kupfer und Eisen unempfindlich und mit Rongalit C weiß ätzbar.

Ristenpart.

Benzotrichlorid s. Toluol.

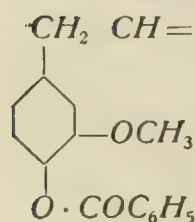
Benzoviolett O (Bayer), 1893 von BERNTHSEN und JULIUS hergestellter substantiver Disazofarbstoff aus Benzidin und 2 Mol. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure. *D. R. P.* 75469 (*Friedländer*, 3 690). Dunkles, schwach grünglänzendes Pulver, in Alkohol wenig löslich, liefert auf Baumwolle in direkter Färbung ein lebhaftes Rotviolett, das zwar wasch-, säure- und alkaliecht, aber nicht lichtecht ist. Auf der Faser diazotiert und mit β -Naphthol entwickelt, gibt es ein schönes Marineblau, das gut waschecht ist. Der Farbstoff ist nicht metallempfindlich und auch für den Creponartikel geeignet. Mit Rongalit C sind die Färbungen weiß ätzbar.

Ristenpart.

Benzoylchlorid s. Benzoessäure Bd. II, 329.

Benzoyleugenol, Benzeugenol, farb- und geruchlose Nadeln vom *Schmelzp.* 70,5°, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln, wurde s. Z. bei Tuberkulose in Dosen von 0,5–1 g empfohlen, hat sich aber nicht bewährt.

Zernik.

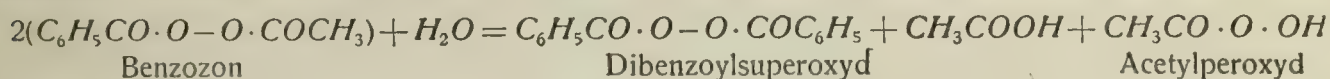


Benzoylieren s. Acylieren Bd. I, 163.

Benzoylsuperoxyd, Dibenzoylsuperoxyd, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O - O \cdot CO \cdot C_6H_5$, wird erhalten, indem man Natriumsuperoxyd und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Wasser von 4° aufeinander einwirken läßt. Das Reaktionsprodukt wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beständige, in schönen Prismen krystallisierende Substanz vom *Schmelzp.* 103,5°; nur wenig löslich in Wasser, besser in Alkohol und in

Olivenöl. 1905 empfohlen als Wundantisepticum in Puiverform oder als Salbe, technisch zum Entfärben und Bleichen von Fetten u. dgl. Unter dem Namen **Lucidol** von den VEREIN. CHEM. WERKEN CHARLOTTENBURG 1912 als Fixiermittel in der mikroskopischen Technik empfohlen. *Zernik.*

Benzozon (PARKE DAVIS & CO, Detroit), Acetozon, Benzoylacetylperoxyd, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Darstellung werden mit einer Mischung von gleichen Teilen Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid getränkte Filtrierpapier- oder Musselinstreifen in einem Luftstrom getrocknet, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden ist, und sodann mit Petroläther extrahiert. Nach teilweisem Abdestillieren des letzteren bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur krystallisiert Benzozon aus. *Schmelzp.* 40° , verdampft beim Erhitzen unter langsamer Zersetzung; ebenso zersetzt es sich in Berührung mit Wasser im Sinne der Gleichung



Das Benzozon des Handels ist zur Erhöhung der Haltbarkeit und zwecks leichter Handhabung mit gleichen Teilen eines unlöslichen indifferenten Pulvers gemischt. Seine Wirkung als Antisepticum — zur innerlichen wie äußerlichen Anwendung — beruht auf der Abgabe von aktivem Sauerstoff. Zernik.

Benzylacetat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot CH_3$. Dieser Ester des Benzylalkohols ist für die Riechwirkung einiger wertvoller Blütenöle von Wichtigkeit, insbesondere des Jasminblütenöls, in welchem er zu 65 % vorkommt (HESSE, *B.* **32**, 565, 765, 2611 [1899]; **33**, 1585 [1900]), und des Gardeniablütenöls, welches nach PARONE (Boll. Chim. Farm. **41**, 489; *Ch. Ztrbl.* **1902**, II, 703) zum größten Teil aus Benzylacetat besteht. Auch im Ylang-Ylangöl (SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht **1903**, I, 79) ist Benzylacetat enthalten.

Darstellung: 1. Durch zweistündiges Kochen von Benzylalkohol mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid in Gegenwart geringer Mengen wasserfreien Natriumacetats oder durch Erwärmen von Benzylalkohol mit dem doppelten Gewicht einer Lösung von 5 T. konz. Schwefelsäure in 95 T. Eisessig auf dem Wasserbade.


2. Benzylchlorid wird mit etwas mehr Kaliumacetat, als der Theorie entspricht, längere Zeit erhitzt (CANNIZZARO, A. 96, 246 [1855]). BEHAL (C. r. 147, 1478 [1908]) empfiehlt, Benzylchlorid mit Eisessig bei Gegenwart von Metallsalzen umzusetzen:

Das erste Verfahren ergibt besser riechende, chlorfreie Produkte.

Eigenschaften: Farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeit, D_{15} 1,062, die bei 215,5–216° unzersetzt siedet. Der Nachweis und die quantitative Bestimmung dieses Esters in ätherischen Ölen geschieht in folgender Weise: Das Öl oder die zwischen 205–225° übergehende Fraktion des betreffenden Öles wird mit einer ständig durch Zusatz geringer Mengen Essigsäure schwach sauer zu haltenden wässrigen $KMnO_4$ -Lösung auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Hierbei werden alle hydroaromatischen Alkohole und deren Ester zerstört. Durch Extraktion der Oxydationslösung mit Äther wird das quantitativ unangegriffen zurückbleibende Benzylacetat gewonnen und kann durch Analyse oder Verseifung in die Komponenten identifiziert werden (HESSE und MÜLLER l.c.).

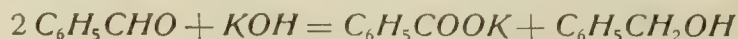
Anwendung: Zur Darstellung künstlicher Blütenöle und Fruchtäther.

A. Hesse.

Benzylalkohol ist der einfachste aromatische Alkohol. Als Bestandteil des -CH₂·OH Peru- und Tolubalsams war er bereits längere Zeit bekannt. Die Auffindung in den wertvollsten Blütenölen hat aber erst die Bedeutung dieses Alkohols und seiner Ester für die Riechstoffindustrie dargetan. Im freien Zustande, bzw. als Acetat, Benzoat, Salicylat, findet er sich im Jasmin-

blütenöl (HESSE, *B.* **32**, 565 [1899]; SCHIMMEL & CO., Geschäftsbericht **1899**, I, 27), in den Cassieblütenölen (SCHIMMEL & CO., Geschäftsbericht **1899**, II, 58; **1903**, II, 14; **1904**, I, 21), im Ylang-Ylangöl (v. SODEN und ROJAHN, *B.* **34**, 2809 [1901]; SCHIMMEL & CO., Geschäftsbericht **1902**, I, 64; **1903**, I, 79), Tuberosenblütenöl (HESSE, *B.* **36**, 1459 [1903]), Hyazinthenöl (ENKLAAR, *Ch. Weekbl.* **7**, 1 [1910]), Goldlackblütenöl (KUMMERT, *Ch. Ztg.* **35**, 667 [1911]) und im Öl von *Robinia pseudacacia* (ELZE, *Ch. Ztg.* **34**, 814 [1910]). Interessant ist der Nachweis eines Glucosids des Benzylalkohols im Mais durch CIAMICIAN und RAVENNA (*Atti R. Acad. dei Lincei Roma* [5] **20**, I, 392).

Darstellung: *a)* Aus Benzaldehyd. 1. 100 *kg* Benzaldehyd werden mit einer Lösung von 90 *kg* Ätzkali in 60 *kg* Wasser geschüttelt, bis eine gute Emulsion gebildet ist. Nach eintägigem Stehen wird wenig Wasser zur Emulsion gegeben, bis das nach der Gleichung



entstehende Kaliumbenzoat eben gelöst ist. Der in der Lösung gelöst bleibende Anteil des Benzylalkohols wird durch Extraktion mit Äther gewonnen (R. MEYER, *B.* **14**, 2394 [1881]).

2. Benzaldehyd wird mit Natriumamalgam (FRIEDEL, *Bl.* **4**, 351 [1862]) oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, *C. r.* **154**, 359 [1912]) reduziert.

b) Aus Benzylchlorid. Das Benzylchlorid wird mit der zehnfachen Menge Wasser und der dreifachen Menge frisch gefällten Bleioxyds 2 Stunden auf 100° (LAUTH, GRIMAU, *A.* **143**, 81 [1867]) oder auch mehrere Stunden mit 10%iger Pottaschelösung (MEUNIER, *Bl.* [2] **38**, 159 [1882]) erhitzt.

Der aus Benzylchlorid gewonnene Benzylalkohol ist immer mit gechlorten Produkten verunreinigt und riecht stechend. Für Zwecke der Parfümerie ist daher die Darstellung aus Benzaldehyd vorzuziehen.

Eigenschaften: Der aus natürlichen Quellen oder synthetisch dargestellte Benzylalkohol ist eine schwach aromatisch, beim Stehen infolge Bildung von Benzaldehyd etwas nach bitteren Mandeln riechende, farblose Flüssigkeit, vom *spez. Gew.* 1,046–1,050 bei 15°, n_D^{20} 1,538–1,541, die bei 205,5–206° unzersetzt siedet. Benzylalkohol löst sich sehr leicht in organischen Lösungsmitteln, auch in sehr verdünntem Alkohol (1,5 *Vol.* 50% igem, 8–9 *Vol.* 30% igem) sowie auch in 35 Volumteilen Wasser. Letzterer Umstand ist die Ursache, daß bei der Destillation von Blüten, die Benzylalkohol oder seine Ester enthalten, ein großer Teil des wertvollen Öls im Destillationswasser gelöst bleibt und aus diesem durch Extraktion gewonnen werden muß, wenn man die Ölausbeute genau ermitteln will.

In ätherischen Ölen läßt sich der Benzylalkohol, wenn er in größeren Mengen vorhanden ist, durch Fraktionieren des ev. verseiften Öles und durch Oxydation zu Benzoessäure bzw. Benzaldehyd nachweisen. Zur genauen Isolierung und quantitativen Bestimmung des freien Alkohols verfährt man in der Weise, daß das Öl acetyliert und das dabei entstehende Benzylacetat (s. d.) nach dem Verfahren von HESSE und MÜLLER ermittelt wird. Charakteristische, zur Identifizierung geeignete Derivate sind: das Phenylurethan, *Schmelzp.* 78°, der saure Phthalsäureester, *Schmelzp.* 106–107°, oder das Semicarbazon des Brenztraubensäurebenzylesters, *Schmelzp.* 176°.

Anwendung: Der Benzylalkohol hat seit seinem Nachweis in den Blütenölen eine reichliche Anwendung zur Darstellung von künstlichen Nachbildungen dieser Naturprodukte sowie als Verdünnungsmittel, z. B. bei Darstellung alkoholfreier Parfümerien gefunden.

A. Hesse.

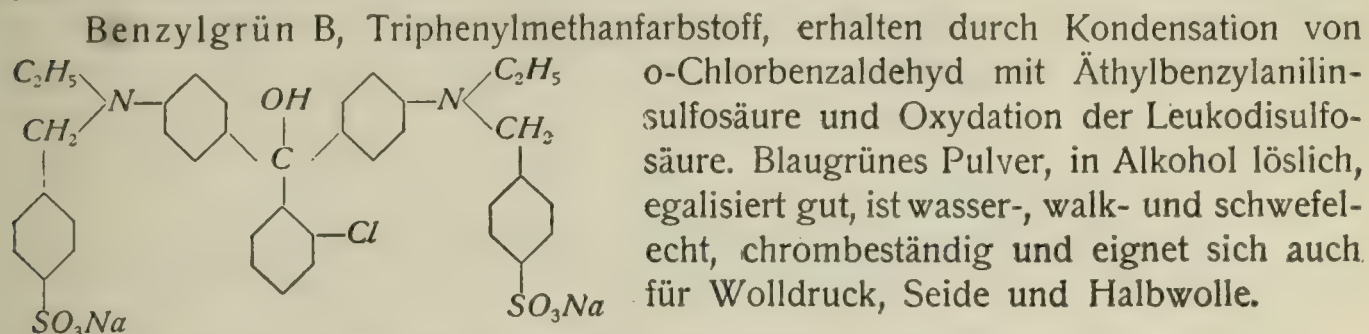
Benzylanilin s. Anilin Bd. I, 445.

Benzylchlorid s. Toluol.

Benzyl-Farbstoffe (*Ciba*) sind saure Wollfarbstoffe, die im schwefelsauren Bade gefärbt werden. Hierhin gehören:

Benzylblau B und S, Triphenylmethanfarbstoffe, mäßig lichtecht, aber schwefel-, carbonisier- und dekaturecht.

Benzylbordeaux B, Azofarbstoff, egalisiert gut, färbt Baumwolleffekte nur spurenweise an und ist wasser- und schwefelecht.

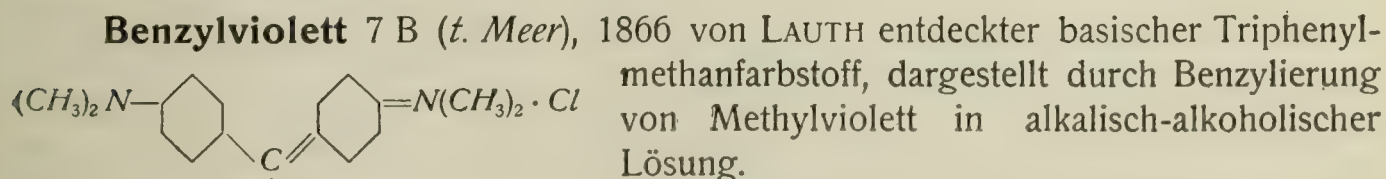


Benzylrot S, Azofarbstoff, egalisiert vorzüglich; auch für Seide.

Benzylsäureschwarz R, TB, BB, Azofarbstoffe, egalisieren gut, sind lichtecht und auch für Wollruck geeignet.

Benzylschwarz B, 4 B, Disazofarbstoffe von schöner Blume und guter Lichtechtheit; auch für Wollruck.

Benzylviolett 4 B, 5 BN, 6 B, 10 B, Triphenylmethanfarbstoffe, schwefel- und dekatur-, aber wenig lichtecht.



2 T. Methylviolett werden mit 2 T. Alkohol, 1 T. Benzylchlorid und genügend Soda, um die Reaktion alkalisch zu halten, 6–8 Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Dann wird mit Salzsäure neutralisiert, mit Wasser ausgekocht, filtriert und im Filtrat das Chlorhydrat des Benzylvioletts ausgesalzen.

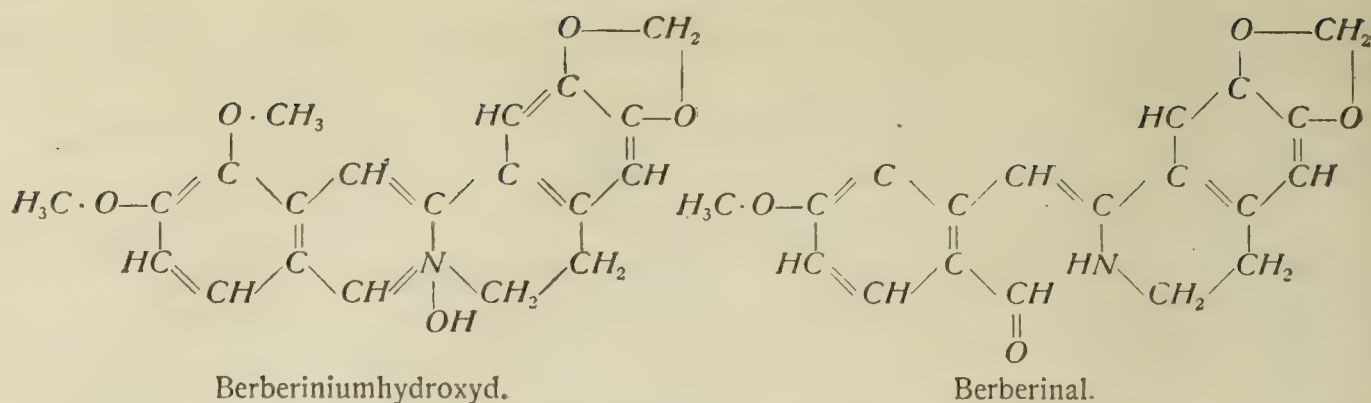
Man erhält so metallisch glänzende Stücke, die noch nach Benzyläther riechen, in Alkohol löslich. Sie liefern das blaueste basische Violett auf tannierter Baumwolle, sowie auf Wolle und Seide, im essigsauren Bade zu färben. Gegen Licht und Mineralsäuren sehr empfindlich, ziemlich reib- und bügelecht.

Ristenpart.

Berberisalkaloide. Unter diesem Namen faßt man das Berberin und mehrere mit ihm in den Pflanzen vergesellschaftet auftretende Alkaloide zusammen.

Berberin, $C_{20}H_{19}NO_5$, findet sich in einer sehr großen Anzahl von Pflanzen verschiedener Familien vor, hauptsächlich in den Berberisarten und hier insbesondere in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* (ca. 1,3%) neben Oxyacanthin $C_{19}H_{21}NO_3$ und Berbamin $C_{19}H_{19}NO_3$; ferner kommt es reichlich (bis zu 4%) neben Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6$ und Canadin $C_{20}H_{21}NO_4$ in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* vor. Das Vorkommen in den Rinden von *Geoffroya jamaicensis* und *Xanthoxylum clava* hat dem Alkaloid noch die anderen Namen Jamaicin bzw. Xanthopikrit gegeben.

Das Berberin ist nur in wässriger Lösung, die alkalisch reagiert und braun gefärbt ist, bekannt; es ist eine quartäre Base, die sich beim Versuch, sie in den festen Zustand überzuführen, in eine isomere Base von aldehydartigem Charakter, Berberinal, umlagert, entsprechend den Formelbildern



In wässriger Lösung geht das Berberinal wieder in Berberiniumhydroxyd über, und Säuren geben mit ihm Berberinsalze.

Das in der Literatur als krystallisierte Verbindung beschriebene Berberin dürfte wenigstens zum Teil als Berberinal anzusehen sein.

Von Interesse sind an dieser Stelle nur die Berberinsalze. Für die Gewinnung derselben werden die Eigenschaften des Berberins verwertet, mit Schwefelsäure ein in gelben Nadeln krystallisierendes, ziemlich schwer lösliches saures Sulfat $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot HSO_4$ und mit Aceton eine Doppelverbindung $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot C_2H_6O$, die sich leicht spalten läßt, zu bilden. Die zerkleinerte Droge wird mit essigsäurehaltigem Wasser heiß ausgezogen, der geklärte Auszug zum dünnen Extrakt eingedampft, dieser zur Abscheidung des Berberinsulfats mit der 2–3fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1:5) versetzt und das ausgeschiedene Sulfat aus Wasser umkrystallisiert. Um hieraus die anderen Salze zu erhalten, wird es in der 20fachen Menge Wasser und der 10fachen Menge Aceton auf dem Wasserbade wieder zur Lösung gebracht und der heißen Lösung Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt. Das Aceton-Berberin scheidet sich dann in Gestalt von öligen, beim kräftigen Schütteln krystallinisch erstarrenden Tropfen aus. Nach 12 Stunden wird abgesaugt und das Produkt mit kaltem Wasser ausgewaschen. Kocht man es mit verdünnten Säuren, so wird das Aceton abgespalten, und man erhält das Berberinsalz der Säure, die man genommen hat.

Eine Synthese des Berberins aus Homopiperonylamin, Homoveratrumsäure und Methylal führten PICTET u. GANS aus (B. 44, 2480 [1911]).

Die Berberinsalze besitzen eine gelbe Farbe; ihre Lösungen sind optisch inaktiv. *Konz.* Schwefelsäure löst mit grünlichgelber Farbe, *konz.* Salpetersäure mit gelber Farbe; aus der letzteren Lösung scheidet sich alsbald das schwerlösliche Nitrat aus. Die alkoholische Lösung eines Berberinsalzes scheidet auf Zusatz einer alkoholischen Jodlösung oder einer Jodjodkaliumlösung jodwasserstoffsäures Berberinjodid in grünglänzenden Krystallflittern ab. Charakteristisch ist auch die Bildung von Aceton-Berberin. Die Bildung des Dijodids und der Acetonverbindung haben GORDIN (A. Ph. 240, 146 [1902]) und BAUER (Jahresb. d. Pharmacie 1908, 229 aus Ztschr. d. allg. österr. Apothekervereins 46, 355 [1908]) benutzt, um Berberin in Pflanzenteilen nachzuweisen.

Zum Nachweis des Berberins im Hydrastisfluidextrakt läßt D. A. 5 1 Raumteil von diesem mit 2 Raumteilen verd. Schwefelsäure kräftig schütteln; nach kurzer Zeit müssen sich reichliche Mengen von gelben Krystallen (Berberinsulfat) abscheiden. Ph. Helvet. IV benutzt dagegen die Schwerlöslichkeit des Nitrats und läßt 5 *ccm* Filtrat von einer Mischung aus 1 *ccm* Fluidextrakt und 9 *ccm* Wasser mit 1 *ccm* verd. Salpetersäure (4 + 6) versetzen; innerhalb 10 Minuten muß eine Abscheidung von kleinen gelben Krystallen eintreten.

Über die Überführung des Berberins in Hydrastinin s. d.

Die Berberinsalze finden nur eine beschränkte arzneiliche Anwendung in Gaben von 0,05–0,25 als Tonicum und Stomachicum bei Blutungen sowie gegen Febris intermittens. Selbst größere Dosen (1 g) üben noch keine giftige Wirkung aus. Der British Pharmaceutical Codex 1907 erwähnt für arzneiliche Zwecke das Carbonat $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot HCO_3 + 2H_2O$, das Chlorhydrat $C_{20}H_{18}NO_4Cl + 2H_2O$, das Phosphat $(C_{20}H_{18}NO_4)_3PO_4 + H_3PO_4 + 5H_2O$ und das Sulfat $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot HSO_4$.

Literatur: GADAMER, A. *Ph.* 243, 31 [1905]; GAZE, A. *Ph.* 228, 607 [1890] bezügl. Aceton-Berberin.

Das Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6$ soll nach D. A. 5 in der Hydrastiswurzel in einer Mindestmenge von 2,5 % enthalten sein. Zur Darstellung dienen die Mutterlaugen von der Ausscheidung des Berberinsulfats (s. d.); dieselben werden mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Alkohol oder Essigäther umkrystallisiert. Das Hydrastin bildet weiße, glänzende, luftbeständige, krystallwasserfreie, bei 131° schmelzende, in der Lösung alkalisch reagierende und linksdrehende Prismen (Ph. U. St. A. VIII). Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Weingeist, in Chloroform und Benzol; von Salpetersäure wird es mit gelber Farbe gelöst, ebenso von konz. Schwefelsäure; diese Lösung geht aber beim Erwärmen in eine violette über. Charakteristisch ist die blaue Fluoreszenz, welche auftritt, wenn man die Lösung eines Körnchens Hydrastin mit etwas Permanganatlösung versetzt, und die beim Verdünnen mit Wasser noch deutlicher wird (Bildung von Hydrastinin). Die Lösungen der Hydrastinsalze geben mit Kaliumbichromatlösung gelbe Niederschläge. Durch Oxydationsmittel geht das Hydrastin in Hydrastinin (s. d.) über.

Die Salze des Hydrastins krystallisieren schwierig. Von diesen hat das Ergänzungsbuch des deutschen Apothekervereins das Chlorhydrat $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot HCl$ aufgenommen. Es ist ein weißes krystallinisches geruchloses Pulver von sehr bitterem Geschmack, welches sich sehr leicht in Wasser und Weingeist zu farblosen Flüssigkeiten von saurer Reaktion löst.

Zur Bestimmung des Hydrastins in der Wurzel und dem Extrakt (Extr. Hydrastis fluid.) haben verschiedene Arzneibücher Vorschriften angegeben.

Nach D. A. 5 werden 6 g mittelfein gepulvertes, d. h. durch ein Sieb von annähernd 0,30 mm Maschenweite getriebenes Hydrastisrhizom in einem Arzneiglase mit 60 g Äther und nach kräftigem Umschütteln mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit übergossen und das Gemisch unter häufigem kräftigen Schütteln 3 Stunden lang stehen gelassen. Nach vollständiger Klärung filtriert man 40 g von der Ätherlösung (= 4 g Hydrastisrhizom) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert den Äther ab. Den Rückstand erwärmt man mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99), filtriert die Lösung durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch zweimal mit je 5 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99) nach, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter in den Scheidetrichter und wäscht das Filter mit wenig Wasser nach. Die vereinigten Salzsäureauszüge versetzt man mit 40 ccm Äther, schüttelt das Gemisch kräftig durch, fügt Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt das Gemisch sofort noch 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung läßt man die wässrige Flüssigkeit abfließen, schüttelt die in dem Scheidetrichter zurückgebliebene Ätherlösung nochmals um und mißt nach abermaliger Klärung davon 30 ccm (= 3 g Hydrastisrhizom) ab. Diese läßt man alsdann in einem gewogenen, leichten Kölbchen bei mäßiger Wärme verdunsten und trocknet den Rückstand bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewichte. Die Menge des Rückstandes muß mindestens 0,075 g betragen, was einem Mindestgehalte von 2,5 % Hydrastin entspricht.

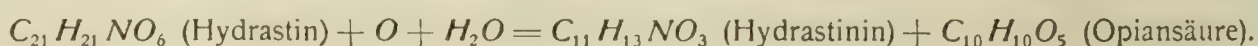
Eine Besprechung dieser Methode findet sich bei RICHTER (*Ph. Zentralth.* 1912, 1068). Anstatt 40 bzw. 30 ccm Äther nimmt man zweckmäßig 40 bzw. 30 g. *Ph. Helvet.* IV hat eine etwas abweichende Methode beschrieben, welche sich an diejenige von PANCHAUD (*Schw. W. Pharm.* 1903, 571) anlehnt.

Die von D. A. 5 zur Bestimmung des Hydrastins im Hydrastisfluidextrakt vorgeschriebene Methode entspricht der von HEYL beschriebenen (*Ap. Z.* 1907, 907). 10 g Hydrastisfluidextrakt dampft man nach Zusatz von 20 g Wasser in einem gewogenen Schälchen auf dem Wasserbad auf etwa 8 g ein, fügt 1,5 ccm verdünnte Salzsäure (1 + 1) hinzu und bringt das Gemisch in ein gewogenes Kölbchen. Hierauf spült man das Schälchen sorgfältig so oft mit je 1,5 ccm Wasser nach, bis das Gewicht der vereinigten Flüssigkeiten 20 g beträgt, fügt 1 g Talk (zum Zwecke des bessern Klärens) hinzu, schüttelt kräftig um und filtriert durch ein trockenes Filter von 8 cm Durchmesser in ein trockenes Gefäß. 10 g dieses Filtrates (= 5 g Hydrastisfluidextrakt) bringt man in ein Arzneiglas von

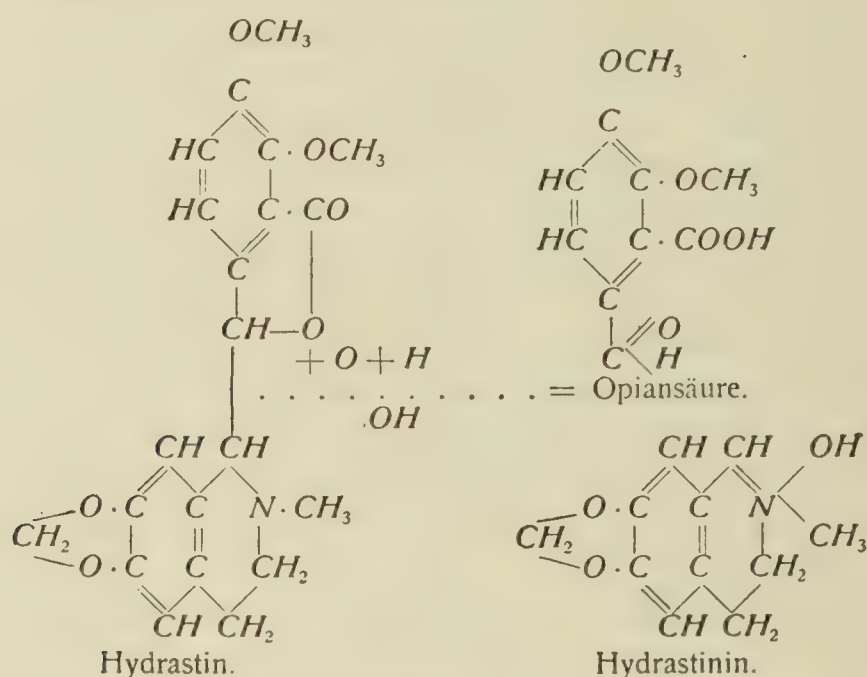
100 *ccm* Inhalt, fügt 4 *ccm* Ammoniakflüssigkeit und 30 *ccm* Äther hinzu, schüttelt das Gemisch einige Minuten lang kräftig, setzt dann 30 *ccm* Petroleumbenzin hinzu und schüttelt von neuem einige Minuten lang. Nach Zusatz von 1,5 g Tragantpulver (welches das Wasser anzieht) schüttelt man hierauf kräftig noch so lange, bis sich die ätherische Schicht vollständig geklärt hat, filtriert diese durch ein gut bedecktes trockenes Filter in eine trockene Flasche und bringt sofort 40 *ccm* des Filtrats (= 3,33 g Hydrastisfluidextrakt in ein gewogenes Kölbchen. Nach freiwilligem Verdunsten des Äthers bei 25–30° trocknet man den Rückstand vollständig bei 100° und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator. Das Gewicht des Rückstandes muß mindestens 0,073 g betragen, was einem Mindestgehalte von 2,2% Hydrastin entspricht. — Anstatt der angegebenen Volumina Äther und Petroläther nimmt man zweckmäßig ebensovielen Gewichtsteile.

Das Hydrastin wird innerlich in Dosen von 0,015–0,03, das salzsaure Salz in doppelt so starken Dosen bei Uterusblutungen u. s. w. angewendet. Äußerlich wird das Hydrastin auch in Salben bei Hämorrhoiden und Hautkrankheiten verwendet.

Das wichtigste Arzneimittel ist das Hydrastinin bzw. sein Chlorhydrat. Die Base ist ein Oxydationsprodukt des Hydrastinins:



Der Prozeß verläuft im Sinne der Formeln:



Das Hydrastinin ist eine quartäre Base, die mit Säuren unter Wasseraustritt Salze bildet.

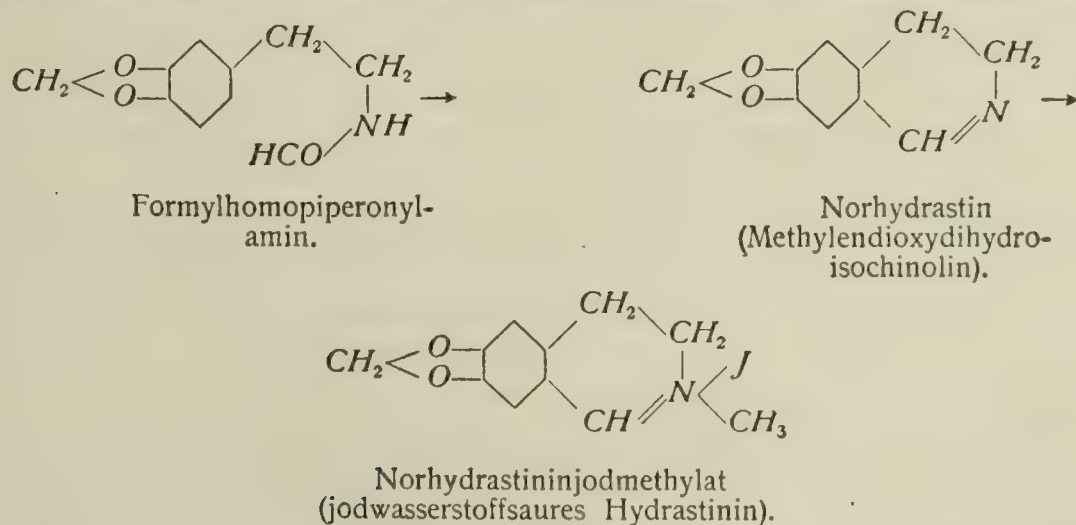
Zur Darstellung werden 500 g Hydrastin mit einer Mischung von 2,5 kg Salpetersäure (*spez. Gew.* 1,3) und 1,25 kg Wasser auf eine 50° nicht übersteigende Temperatur erwärmt, bis eine Probe mit Ammoniak keine Fällung mehr gibt. Dann wird unter Kühlung mit Kalilauge übersättigt, das Hydrastinin ausgewaschen, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert oder in ätherischer Lösung mit ätherischer Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt: $C_{11}H_{13}NO_3 + HCl = C_{11}H_{11}NO_2 \cdot HCl + H_2O$. Synthetisch wurde das Hydrastinin zuerst von FRITSCH dargestellt. Von praktischer Bedeutung scheinen erst die neuern Synthesen zu sein. Ein solches von *Bayer* dargestelltes kommt in Form einer Lösung (*Liquor Hydrastis Bayer*) und in Form von Dragées in den Handel. Die Darstellung des Hydrastinins aus Cotarnin haben F. LEE PYMAN und F. G. PERCY REMFRY beschrieben.

Vom Hydrastinin wird ausschließlich das salzsaure Salz, Hydrastininum hydrochloricum $C_{11}H_{11}NO_2 \cdot HCl$, arzneilich angewendet, u. zw. innerlich in Dosen von 0,01–0,03 g und äußerlich in subkutanen Einspritzungen bei Blutungen. Das Präparat gehört zu den sog. Separanden der Apotheken. Nach *D. A. 5* ist die größte Einzeldosis 0,03 g, die größte Tagesgabe 0,1 g. Das Salz bildet leicht lösliche, schwach gelbliche Krystalle oder ein gelblichweißes, krystallinisches Pulver, dessen Lösung

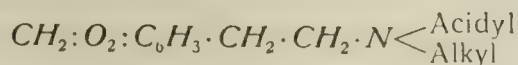
neutral und ebenfalls schwach gelb ist und namentlich bei starker Verdünnung blaue Fluoreszenz zeigt. Seine Reinheit ergibt sich daraus, daß der durch Bromwasser in der wässrigen Lösung erzeugte gelbe Niederschlag in Ammoniakflüssigkeit vollständig zu einer fast farblosen Flüssigkeit löslich ist (Unterschied von Hydrastin) und daß eine Lösung von 0,1 g in 3 ccm Wasser mit 5 Tropfen Natronlauge (15 %) eine beim Umschütteln verschwindende Trübung gibt, worauf bei längerem Schütteln dieser Lösung oder beim Umrühren mit einem Glasstabe sich reinweiße Krystalle ausscheiden müssen, während die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar und nur schwach gelblich gefärbt sein soll.

Die Verfahren zur künstlichen Darstellung des Hydrastinins umfassen gleichzeitig auch die Homologen; es sind teils Aufbau-, teils Abbauverfahren.

Bei den synthetischen Methoden ist das Ausgangsmaterial das Homopiperonylamin, das entweder aus dem Oxim des Homopiperonals oder aus dem Methylenedioxy- ω -nitrostyrol durch Reduktion erhalten wird. Die Reduktion des Oxims geschieht nach dem *D. R. P.* 245523 (*Bayer*) mit Natriumamalgam und Eisessig, nach *D. R. P.* 248046, *Zus. P.* zu 245523, mit Hilfe von Alkalimetall oder Calcium in alkoholischer Lösung und nach *D. R. P.* 254860, *Zus. P.* zu 245523, mittels des elektrischen Stromes. Die Reduktion des Methylenedioxy- ω -nitrostyrols ist durch die Patente 245523 (*Bayer*) und 254861, *Zus. P.* zu 245523, geschützt. — Die zweite Phase des Prozesses ist die Überführung des Homopiperonylamins in Dihydroisochinolinderivate. Es geschieht diese dadurch, daß man auf die Acidylderivate des Homopiperonylamins Kondensationsmittel einwirken läßt (*DECKER, D. R. P.* 234850 und *Bayer, D. R. P.* 235358) und die erhaltenen Dihydroisochinolinbasen, die sog. Norhydrastinine, mit methylierenden oder nach *D. R. P.* 249723, *Zus. P.* zu 234850, mit anderen alkylierenden Mitteln behandelt. Die Übergänge vollziehen sich nach folgendem Schema:



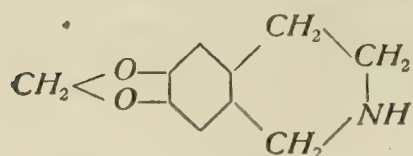
Nach *D. R. P.* 245095 (*DECKER*) ist nicht nur das Formylhomopiperonylamin zum Ringschluß befähigt, sondern auch die Formyl- und Oxalylverbindungen von ω -Phenyläthylaminen können der gleichen Reaktion unterworfen und die Produkte am Stickstoff methyliert werden, und ebenso können nach *D. R. P.* 267699, *Zus. P.* zu 234850, zwecks Darstellung von Salzen des Hydrastinins und seiner Homologen an Stelle der Formylderivate des Homopiperonylamins seine N-Acidylalkylderivate von der allgemeinen Formel



mit Kondensationsmitteln behufs Ringschluß behandelt werden.

Einen anderen Weg geht *D. R. P.* 257138 (*DECKER*), indem es zuerst Kondensationsprodukte aus Homopiperonylamin und Aldehyden darstellen und diese

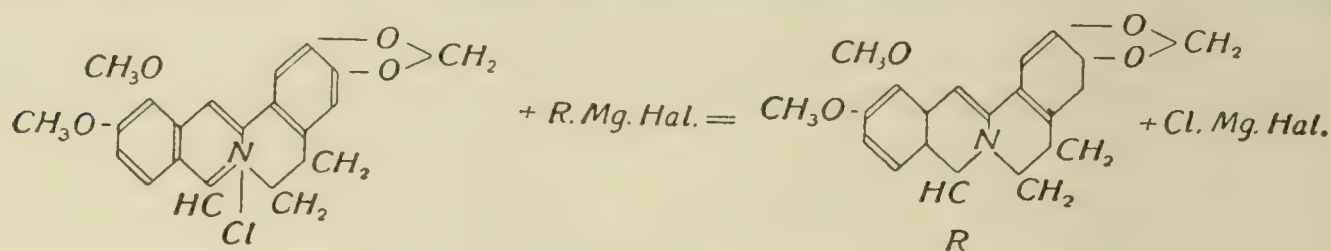
in isomere Basen umlagern läßt. So entsteht aus Homopiperonylamin und Formaldehyd das 6, 7-Methylendioxy-1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin und aus ihm nach *D. R. P.* 270859 (DECKER) mit methylierenden Mitteln eine tertiäre Base, die als Ausgangsstoff für die Darstellung des Hydrastinins dienen soll, dessen Salze durch Oxydation der Salze dieser Basen entstehen.



Schließlich schützt *D. R. P.* 267700 (DECKER) noch ein Verfahren zur Darstellung von N-Monoalkylderivaten des Homopiperonylamins. Danach werden die primären Kondensationsprodukte aus Homopiperonylamin und Aldehyden des *D. R. P.* 257138 mit alkylierenden Mitteln unter Ausschluß von Wasser behandelt und die so entstandenen quaternären Ammoniumverbindungen gespalten. So entsteht aus dem methylierten Benzylidenhomopiperonylamin Benzaldehyd und Monomethylhomopiperonylamin.

Hydrastinin nach einem der beschriebenen Verfahren wird von *Bayer* dargestellt und kommt, wie gesagt, in Form von Dragées oder in Lösung (Liquor Hydrastis *Bayer*) in den Handel. Literatur über einzelne der Verbindungen (DECKER und Mitarbeiter, *A.* 395 [1913]).

Den Abbauprozess aus Berberin liegt in der ersten Phase das Verfahren des *D. R. P.* 179212 (*Merck*) zur Herstellung von Derivaten des Berberins durch Behandlung der Salze desselben mit magnesiummetallorganischen Verbindungen zu grunde. Hierbei entstehen Derivate des Dihydroberberins, die gleichfalls als Arzneimittel Verwendung finden sollen. Die GRIGNARDSche Reaktion verläuft in dem Sinne:



(FREUND und BECK, *B.* 37, 4673 [1904]).

In der folgenden Phase werden nach *D. R. P.* 241136 (FREUND) die Derivate des Dihydroberberins in solche des Tetrahydroberberins und die α -Alkyl-, α -Aryl- und α -Arylabkömmlinge dieser durch Einwirkung von Alkalien in neue Basen übergeführt, welche man der Oxydation unterwirft:

- $C_{20}H_{18}(R)NO_4 + H_2 = C_{20}H_{20}(R)NO_4$
- $C_{20}H_{20}(R)NO_4 + CH_3J = C_{20}H_{20}(R)NO_4 \cdot CH_3J$
- $C_{20}H_{20}(R)NO_4 \cdot CH_3J + KOH = C_{20}H_{19}(R)(CH_3)NO_4 + KJ + H_2O$, wobei $R = \text{Benzyl}$
 C_7H_7 ist
- $C_{28}H_{29}NO_4 + O_2 = C_{17}H_{16}O_3$ (3, 4-Dimethoxy-2-styrylbenzaldehyd) + $C_{11}H_{13}NO_3$ (Hydrastinin).

Mit dem *D. R. P.* 241136 stimmt das *D. R. P.* 242217 (FREUND) ziemlich überein. Nach dem *Zus. P.* 259873 (*Merck*) werden die quaternären Verbindungen der α -Alkyltetrahydroberberine vor der Oxydation mit reduzierenden Mitteln behandelt.

Das erloschene *D. R. P.* 242573 (FREUND) beschrieb ein Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Berberins, darin bestehend, das man α -Alkyl-, α -Aryl- oder α -Alkaryldihydroberberine mit Alkylierungsmitteln behandelte, die so entstandenen Additionsprodukte mit Ammoniak, Natriumcarbonat oder Alkalien zerlegte und die neuen Basen der Reduktion unterwarf (FREUND und Mitarbeiter, *A.* 377 [1913]).

Hydrastinin, nach einem dieser Verfahren dargestellt, befindet sich noch nicht im Handel.

Für die Überführung von Dihydrohydrastinin in Hydrastinin; die schon lange bekannt ist, hat sich *Bayer* ein Verfahren (*D. R. P.* 267272) schützen lassen, darin bestehend, daß man die Dihydrobase mit Jod unter Zusatz Halogenwasserstoff bindender Mittel behandelt.

Literatur: Canadin: E. SCHMIDT, *A. Ph.* 232, 136 [1894]; VOSS und GADAMER, *A. Ph.* 248, 43 [1910]. Über die genannten Alkaloide s. auch Bd. I, 235 und 243. *Jos. Klein.*

Berberitzengelb s. Farbstoffe, pflanzliche.

Bergamottöl s. Riechstoffe.

Bergblau, Berggrün ist basisches Kupfercarbonat s. Kupferfarben.

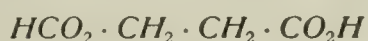
Bergpech oder **Bergteer** ist Asphalt Bd. I, 623.

Bergtalg oder **Bergwachs** ist Erdwachs s. d.

Berlinerblau s. Cyanverbindungen.

Bernstein s. Balsame Bd. II, 166.

Bernsteinsäure, 1,4-Butandisäure, acidum succinicum,



krystallisiert aus Wasser in monoklinen Tafeln oder Säulen, die bei $182,8^\circ$ schmelzen, bei vermindertem Druck unterhalb des Schmelzpunktes unverändert sublimieren (bei 2,2 mm Druck bei $156-157^\circ$) und bei 235° unter Anhydridbildung sieden. 100 ccm wässrige Lösung enthalten bei 0° 2,79 T., bei 15° 4,9 T., bei 35° 10,6 T. und bei 65° 28,1 T. Säure. 100 T. wasserfreier Äther lösen bei 15° 1,19 T., 96% iger Alkohol 10 T., Holzgeist 15,73 T., Aceton 5,44 T. *D* 1,544. Die wässrige Lösung zerfällt bei Gegenwart von Uranoxyd im Sonnenlicht in Kohlensäure und Propionsäure. Bei längerem Kochen von Bernsteinsäure entsteht neben ihrem Anhydrid das der Acetondiessigsäure. Die Elektrolyse der alkalischen Lösung liefert am positiven Pol neben Sauerstoff Äthylen und Kohlensäure. Die Kalischmelze führt zu Oxalsäure und Essigsäure, die Oxydation zu Oxalsäure oder Kohlensäure. Die Säure hat große Neigung, in Ringgebilde überzugehen. Außer dem Anhydrid sei das Succinimid erwähnt, das durch Erhitzen des Ammonsalzes entsteht, das Thiophen, das man aus dem Natriumsalz durch Destillation mit Phosphorpentasulfid erhält (*J. VOLHARD* und *H. ERDMANN*, *B.* 18, 454 [1885]), und das Pyrrol, das durch Erhitzen des Ammonsalzes mit Zinkstaub gewonnen werden kann (cf. *C. NEUBERG*, *Z. physiol. Ch.* 31, 574 [1900]). Bernsteinsaures Calcium gibt bei der Destillation ein kompliziertes Gemisch von Verbindungen, in dem 1,4-Diketohexamethylen, Ketopentamethylen und Furan vorkommen.

Von den Salzen, Succinaten, sei das mit 6 Mol. Wasser triklin krystallisierende Natriumsalz erwähnt. Die zerfließlichen rhombischen Krystalle des Kaliumsalzes enthalten 3 Mol. H_2O , das sie bei 150° abgeben. Das schwerlösliche Calciumsalz scheidet sich oberhalb 30° mit 1 H_2O , in der Kälte mit 3 H_2O ab. Es verliert bei 200° sein Krystallwasser und zeigt bei 24° ein Löslichkeitsmaximum. Das basische Ferrisalz ist ein braunroter Niederschlag, der zur quantitativen Trennung des Eisens von Zink, Mangan, Kobalt und Nickel dient.

Bernsteinsäure war schon im 16. Jahrhundert bekannt. *AGRICOLA* (1550) erwähnt die durch Destillation von Bernstein erhaltene Verbindung als sal succini (volatile), *LEMERY* (1675) erkannte sie als Säure, *J. BERZELIUS* stellte ihre Zusammensetzung fest. Sie ist in der Natur sehr verbreitet. Außer im Bernstein kommt sie in fossilen Hölzern vor, in den Braunkohlen, in vielen Pflanzen (*Lactuca sativa*, *Chelidonium majus*, *Papaver somniferum*), namentlich in unreifen Früchten in Form eines Glykosides (Glykobernsteinsäure), im Tierkörper, so in der Thymusdrüse vom Kalb, in der Schilddrüse vom Rind, im Harn von Rindern, Pferden, Ziegen etc. Sie entsteht bei

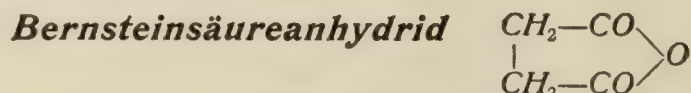
der Gärung des Zuckers mit lebender Hefe in annähernd konstanter Menge von 0,5–0,7 % des Zuckergewichts (PASTEUR). Doch wird ihre Entstehung durch die Gährungsbedingungen sehr beeinflusst, so daß sie mit der Alkoholproduktion nicht in Zusammenhang stehen dürfte. Weit reichlicher bildet sich die Säure, wenn man Zucker bei Gegenwart von Glutaminsäure gären läßt, während sie bei der alkoholischen zellfreien Gärung ganz oder nahezu ganz fehlt. Aus diesem Grunde ist diese Bildung der Bernsteinsäure als Analogon der des Fuselöls und sie als Eiweißstoffwechselprodukt der Hefe aufzufassen. Ferner wird sie bei der Spaltpilzgärung verschiedener Eiweißstoffe wie Casein beobachtet. Synthetisch gewinnt man sie aus Äthylenbromid, indem man es in das Cyanid überführt und letzteres verseift, ferner aus Fumarsäure und Maleinsäure durch Anlagerung von Wasserstoff, aus Äpfelsäure und Weinsäure durch Reduktion.

Zur Darstellung von Bernsteinsäure erhitzt man Bernsteinabfälle in kupfernen oder eisernen Retorten zum Schmelzen, was bei 280–290° erfolgt. Hierbei entsteht als Hauptprodukt Bernsteinkolophonium, das zur Fabrikation von Firnis dient und in dem Maße, wie es sich bildet, aus den Retorten abfließt. Im Retortenhals kondensiert sich Bernsteinsäure. Das Destillat ist eine dunkelbraune wässrige Flüssigkeit, auf der „Bernsteinöl“ schwimmt. Die fest abgeschiedene Säure wird in der wässrigen Schicht gelöst. Man dampft die Flüssigkeit ein und reinigt die erhaltenen braunen Krystalle durch Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle. Zur völligen Entfernung der brenzlichen Verunreinigungen kocht man die Säure einige Zeit mit 4 T. Salpetersäure (*D* 1,32). 1000 T. Bernstein liefern 25–50 T. Säure, 200–300 T. Öl und 600 T. Kolophonium.

Eine sehr reine Säure gewinnt man durch Gärung einer Lösung von Ammontartrat (FR. KÖNIG, *B.* 15, 172 [1882]). Man löst 2 kg Weinsäure in Wasser, neutralisiert mit Ammoniak, verdünnt auf 40 l, versetzt mit 20 g Kaliumphosphat, 10 g Magnesiumsulfat und einigen Gramm Calciumchlorid und fügt 20 ccm einer gärenden Ammontartratlösung hinzu. Letztere erhält man, wenn man eine Probe der obigen Flüssigkeit mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt und mehrere Tage stehen läßt. Die Mischung bleibt bei möglichst beschränktem Luftzutritt bei 25–30° 6–8 Wochen lang stehen. Sobald alle Weinsäure verschwunden ist, dampft man ab, klärt die Lösung mit Eiweiß und kocht sie mit so viel Kalkmilch, daß die alkalische Reaktion dauernd bleibt und alles Ammoniak verjagt wird. Beim Erkalten krystallisiert bernsteinsaures Calcium aus, das in bekannter Weise mit Schwefelsäure zerlegt wird. Die Ausbeute an Bernsteinsäure beträgt über ½ kg.

Schließlich ist auch äpfelsaures Calcium, das, aus Vogelbeeren gewonnen, in beliebiger Menge zur Verfügung steht, ein billiges Ausgangsmaterial zur Darstellung der Säure (J. LIEBIG, *A.* 70, 104, 363 [1849]); DESSAIGNES *ibid.* S. 102; E. J. KOHL, *J.* 1855, 466). Man rührt es mit der 3⅓fachen Menge Wasser an und setzt es 8–14 Tage lang bei 15–30° der Einwirkung von etwas faulendem Käse oder Casein aus. Es scheidet sich bernsteinsaures Calcium aus. Die Ausbeute an reiner Säure ist etwa ⅓ des angewendeten äpfelsauren Calciums.

Zum Nachweis der Bernsteinsäure bedient man sich vorteilhaft der Pyrrolreaktion (C. NEUBERG, *Z. physiol. Ch.* 31, 475 [1900]). Die Bestimmung der Säure wird bei der Analyse von Weinen, Fruchtsäften und Pflanzenstoffen oft verlangt, ist aber nicht leicht, da häufig gleichzeitig andere Säuren (Milch-, Äpfel-, Wein- und Citronensäure) anwesend sind. Man scheidet sie als Bariumsalz ab, das aus der neutralisierten siedenden Lösung sofort und fast quantitativ ausfällt. In 95 % igem Alkohol ist das Salz völlig unlöslich (C. SCHMITT und C. HIEPE, *Z. anal. Ch.* 21, 536 [1882]; A. RAU, *ibid.* 32, 484 [1893]).



krystallisiert aus Chloroform in rhombischen Nadeln vom *Schmelz*zp. 120°, die bei

261° sieden. Kp_{10} 131°; Kp_{100} 189°; $D_{20}^{20,4}$ 1,10357. Die von F. D'ARCET (*A. ch.* [2] 58, 288 [1835]) entdeckte Substanz löst sich in Wasser zunächst ohne Zersetzung, schwer in Chloroform, sehr wenig in Äther. Sie liefert bei der Reduktion Butyrolacton. Mit Resorcin und m-Aminophenolen kondensiert sie sich zu Farbstoffen (Succineinen). Zur Darstellung läßt man am zweckmäßigsten Acetylchlorid bei ca. 50° auf die Säure einwirken (E. E. BLAISE, *Bl.* [3] 21, 643 [1899]); G. SCHULTZ, *B.* 18, 2459 [1885]) oder erhitzt sie (100 T.) mit Phosphoroxychlorid (65 T.) am Rückflußkühler auf 100–120° und destilliert das Reaktionsprodukt (cf. J. VOLHARD, *A.* 242, 150 [1887]).

Rohe Bernsteinsäure findet eine sehr beschränkte Anwendung in der Medizin. Die Säure dient gleich ihrem Anhydrid zur Herstellung einiger gleichfalls wenig benutzter Heilmittel (Pyrintin, Succinylsalicylsäure, Santalylester, Succinimidsilber und -quecksilber). Wichtiger sind einige Farbstoffe, die aus Bernsteinsäure fabriziert werden: Rhodamin S (*Bayer*, *D. R. P.* 51983) = Dimethyl-m-aminophenolsuccinein, Alcolgelb 3 G (*Bayer*, *D. R. P.* 210019, 212436) = Succinyl- α -aminoanthrachinon und Alcolbrillantviolett R (*Bayer*) = Succinyldiaminoanthrarufin. G. Cohn.

Beryllium, *Be* 9,1, ist ein Metall, das bei 1280° \pm 20° schmilzt und bei ca. 1900° siedet. Das Metall ist sehr hart, es ritzt Glas; bei höheren Temperaturen wird es duktil. Die Farbe des Metalls ist stahlgrau, seine D_{20}^{20} 1,842; das Atomvolumen berechnet sich zu 4,94. Die Leitfähigkeit des Zentimeterwürfels beträgt bei 20° $5,41 \times 10^4$ reziproken Ohm, d. i. also rund ein Zwölftel von der Leitfähigkeit des Kupfers bei der gleichen Temperatur. Die spez. Wärme bei 0° beträgt 0,3756, bei 100° 0,4702, bei 500° 0,6206. Von Wasser wird das Metall nur wenig angegriffen, kalte, konz. Salpetersäure greift es überhaupt nicht an, eine Eigenschaft, die wir auch beim Aluminium finden. Die übrigen Säuren sowie fixe Ätzalkalien lösen es leicht auf. In der Spannungsreihe steht das Metall zwischen Zink und Aluminium.

Das Oxyd des Berylliums, die Beryllerde, wurde 1798 von VAUQUELIN im Beryll aufgefunden. Später erhielt es wegen des süßen Geschmackes der daraus hergestellten Salze den Namen Glucinium, der sich jedoch bei uns nicht eingebürgert hat. Das Metall selbst wurde 1828 von L. WÖHLER dargestellt.

Vorkommen. Da die Mineralien, welche Beryllium enthalten, in nicht besonders großen Mengen vorkommen, gehört das Beryllium zu den selteneren Elementen. Das wichtigste Vorkommen ist der Beryll, ein Doppelsilicat von der Zusammensetzung $3 BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$, der ca. 14% *BeO* enthält. Fundorte: Norwegen, Bodenmais, Nordamerika, Limoges, Elba, Deutsch-Südwest-Afrika, Madagaskar. Der grüne edle Beryll heißt Smaragd, der blaugrüne Aquamarin. Seltener kommen vor Phenakit Be_2SiO_4 (45% *BeO*), Chrysoberyll (Alexandrit) $BeAl_2O_4$ (19,7% *BeO*), ferner enthalten der Euklas, Helvin und manche Gadolinite Beryllium.

Wertigkeit und Stellung im periodischen System. Die Wertigkeit des Berylliums ist lange Zeit der Gegenstand eines wissenschaftlichen Streites gewesen. Die vielen analytischen Analogien zwischen Beryllium und der Tonerde, z. B. die Löslichkeit des Hydroxyds in Kalilauge, die Fällbarkeit der Salze mit Ammoniak, machten lange Zeit die Dreiwertigkeit wahrscheinlich, zumal NILSON und PETTERSON 1880 feststellten, daß der Wert der spez. Wärme bei gewöhnlicher Temperatur mit der Annahme eines dreiwertigen Elementes völlig im Einklang steht. Erst die Dampfdichtebestimmungen des Chlorids sowie des Berylliumacetylacetonats bewiesen mit voller Sicherheit die Zweiwertigkeit des Elements.

Die Bestimmung der Molekulargröße gelöster Berylliumsalze führte zu dem gleichen Ergebnis. Für wasserfreies Berylliumchlorid und Pyridin als Lösungsmittel wurde eine Molekulargröße in guter Übereinstimmung mit der Formel $BeCl_2$ gefunden. Bei Annahme der Zweiwertigkeit des Berylliums ergibt sich sein Atomgewicht $Be = 9,10$.

Als erstes und typisches Element der zweiten Gruppe des periodischen Systems zeigt Beryllium in seinen Eigenschaften viele Abweichungen gegenüber den anderen Elementen dieser Gruppe, die ein größeres Atomgewicht besitzen. Während die Oxyde des Calciums, Bariums, Strontiums, sowie das Zinkoxyd ausgeprägte Basen sind, ist Berylliumoxyd eine schwache Base, aber immerhin elfmal stärker basisch als Aluminiumhydroxyd (LEY). Berylliumsalzlösungen sind daher in wässriger Lösung merklich hydrolytisch gespalten, analog den Aluminiumsalzlösungen.

Darstellung des Metalls. 1. Man füllt einen Platintiegel mit $BeCl_2$ und Kaliummetall schichtenweise und befestigt den Deckel. Beim Erhitzen erfolgt die Reduktion so heftig, daß der Tiegel weißglühend wird (FR. WÖHLER).

2. Ein Gemenge von 13,4 g Kaliumberylliumfluorid wird mit 3,8 g Natriummetall $\frac{1}{2}$ Stunde in einem mit Kochsalz gefütterten Eisentiegel, der luftdicht verschlossen ist, erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, wobei das Metall teils krystallinisch, teils pulverförmig zurückbleibt (KRÜSS und MORAHT).

3. Man reduziert frisch verglühte Beryllerde mit Magnesiumpulver oder nach dem Thermitverfahren mit Aluminium (CL. WINKLER; K. A. KÜHNE, *D. R. P.* 179403, *Ch. Ztrbl.* 1907, I, 1474).

Diese 3 Methoden führen nicht zu einem vollständig reinen Produkt, ein solches kann nur durch Elektrolyse erhalten werden.

4. Man elektrolysiert eine Mischung von $BeCl_2$ mit Alkalichlorid bei etwas höherer als der Schmelztemperatur (W. BORCHERS, *Z. Elektrochem.* 2, 39 [1895]).

5. Berylliumerde wird durch den elektrischen Strom zusammen mit Calciumchlorid und Alkalichlorid auf Weißglut erhitzt (L. LIEBMANN, *D. R. P.* 101326; *Ch. Ztrbl.* 1899, I, 1096).

6. Weit aus am schnellsten führt die Elektrolyse der geschmolzenen Alkalidoppelfluoride zum Ziel. P. LEBEAU (*C. r.* 126, 744 [1898]) verwendet die leicht schmelzenden Doppelsalze $2 NaFl$, $BeFl_2$ und $NaFl$, $BeFl_2$. Als positive Elektrode dient ein Graphitstab, als Schmelztiegel und zugleich als Kathode ein Nickeltiegel. Das Metall scheidet sich in kleinen Krystallen an der Tiegelwand ab.

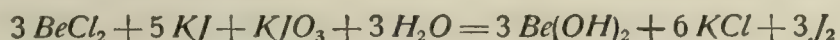
7. FR. FICHTER und K. JABLOZYNSKI (*B.* 46, 1604 [1913]) elektrolysierten eine Mischung von 2 Mol. $BeFl_2$ mit 1 Mol. $NaFl$ und erzielten damit gute Resultate. 50 g der Mischung werden in einem Nickeltiegel von 150 ccm Inhalt mit einer Stromstärke von 7–10 Ampère elektrolysiert. Als Anode dient ein Kohlestab, als Kathode der Tiegel. Die Temperatur muß durch vorsichtige äußere Heizung auf etwa 400° gehalten werden. Erhitzt man zu stark, so bildet sich eine Legierung von Beryllium und Nickel. Nach 2½ Stunden Versuchsdauer wird die heiße Schmelze mit einem Platinspatel herausgenommen, nach dem Erkalten gepulvert und in ca. 2 l Wasser, dem man etwas Ammoniak zusetzt, eingetragen. Man erhält auf diese Weise nach dem Lösen der Salze 1,2 g schön krystallisiertes Metall.

Darstellung und Reinigung der Berylliumverbindungen. Zur Herstellung von Berylliumverbindungen geht man am besten vom Beryll aus. Man schmilzt das fein gepulverte Mineral mit 2–3 T. Kaliumcarbonat und trägt die erkaltete Schmelze allmählich in starke Schwefelsäure ein, worauf sich beim Erhitzen die Kieselsäure unlöslich abscheidet. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, filtriert und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich der größte Teil des Aluminiums als Kalialaun ab. Die filtrierte Mutterlauge läßt man in eine warmgesättigte Lösung von Ammoncarbonat tropfen. Nach einigen Tagen werden die ausgeschiedenen Niederschläge, die neben Eisen und Aluminium auch etwas Beryllium enthalten, mit einer warmen Ammoncarbonatlösung extrahiert. Die vereinigten Filtrate säuert man mit Salzsäure an und kocht, um die Kohlensäure völlig zu entfernen. Dann wird das Beryllium mit Ammoniak gefällt und zur vollständigen Reinigung mit einer zur Lösung unvollständigen Menge Ammoncarbonat behandelt, wobei das gesamte Aluminium und etwas Beryllium ungelöst zurückbleiben.

Zur weiteren Reinigung verwandelt man das Hydroxyd in das Acetat, behandelt dieses mit Eisessig und krystallisiert es aus Chloroform um (G. VAN OORDT, *D. R. P.* 155466; *Ch. Ztrbl.* 1904, II, 1354). Auch die Unlöslichkeit des Berylliumhydroxyds in Äthylamin kann man zur Trennung vom Aluminium benutzen.

Analytische Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Berylliumsalz-lösungen werden durch Schwefelammonium, sowie durch Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium quantitativ als Hydroxyde gefällt, die beim Verglühen in das wägbare Oxyd übergehen.

B. BLEYER u. A. MOORMANN (*Z. anal. Ch.* 51, 360 [1912]) geben folgende Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Berylliums an. Man gibt zur neutralen Berylliumsalzlösung, die sich in einem Braunsteinbestimmungsapparat befindet, eine Kaliumjodidjodatlösung, leitet Wasserstoff durch den Apparat und erhitzt zum Sieden. Das nach der Gleichung



freigemachte Jod wird in Jodkalium aufgefangen und titriert.

Kali- und Natronlauge fällen Hydroxyd, das im Überschuß des Fällungsmittels leicht löslich ist. Altes Hydroxyd löst sich dagegen nur sehr wenig in Kalilauge auf. Alkalicarbonate fällen basische Carbonate von wechselnder Zusammensetzung, welche sich nur in einem großen Überschuß von Wasser lösen. Das gleiche Verhalten zeigt Ammoncarbonat, nur löst sich der Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels viel leichter auf. Beim Kochen oder beim Einleiten eines Dampfstromes in diese Lösung fallen stark basische Carbonate aus. Infolge seiner Neigung zur Komplexbildung wird das Beryllium bei Gegenwart von Weinsäure, Glycerin, Traubenzucker u. a. m. durch Hydroxylionen nicht gefällt.

Im analytischen Gang wird Beryllium mit Eisen und Aluminium zusammen erhalten. Schmilzt man eisen- und aluminiumhaltiges Beryllloxid mit 2–3 T. Soda und trägt die Schmelze in Wasser ein, so löst sich nur Aluminium auf. Der eisenhaltige Rückstand, der das Beryllium enthält, wird mit Schwefelsäure abgeraucht und dann in Wasser gelöst. Auf Zusatz von überschüssiger Kalilauge scheidet sich das Eisen ab. Die Lösung säuert man an und fällt das Beryllium mit Ammoniak aus. Waren Chrom und Wolfram zugegen, so gehen diese Elemente als Chromat bzw. als Wolframat mit dem Aluminium in Lösung (M. WUNDER u. P. WENGER, *Z. anal. Ch.* 51, 470 [1912]).

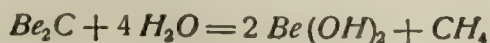
Berylliumverbindungen.

Berylliumacetat. Das sog. basische Acetat $\text{BeO} \cdot 3 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ krystallisiert bei tiefen Temperaturen in Oktaedern aus der Lösung des Hydroxyds in Eisessig (G. URBAIN und H. LACOMBE, *C. r.* 133, 874 [1901]; 134, 712 [1902]). Es schmilzt bei 283° und destilliert unzersetzt bei 330°. Es löst sich in Alkohol, Eisessig, Chloroform u. a. m. *Konz.* H_2SO_4 greift es beim Kochen nur langsam an, verdünnte Essigsäure löst schnell.

Berylliumacetylacetonat, $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, entsteht aus Be(OH)_2 und Acetylaceton. Es ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schmilzt bei 108° und siedet unzersetzt bei 270°. In CS_2 besitzt es ebenso wie *Th*, *Al*, *Zr* und *Sc* die einfache Molekulargröße, während die Acetylacetonate der seltenen Erden die doppelte Molekulargröße besitzen.

Berylliumalkylate. Über die Existenz eines Berylliumwasserstoffes ist nichts Sicheres bekannt. Dagegen sind Alkylverbindungen des Berylliums untersucht worden. Die Äthylverbindung ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich schon bei gelindem Erwärmen entzündet. *Kp* 186° Berylliumpropyl siedet bei 245° und ist nicht selbstentzündlich. Beide entstehen durch Einwirkung von gepulvertem Beryllmetall auf die entsprechenden Quecksilberverbindungen bei ca. 140°.

Berylliumcarbid, Be_2C , erhält man durch Erhitzen einer Mischung von Berylliumoxyd und Zuckerkohle im elektrischen Ofen (P. LEBEAU, *C. r.* 121, 496 [1895]). Es bildet rötliche, sehr harte Krystalle, die durch Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien zersetzt werden. Es entsteht dabei, ebenso wie beim Aluminiumcarbid, nach der Gleichung



Methan.

Berylliumcarbonat. Das normale Salz $\text{BeCO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ erhält man beim Verdunsten einer mit Kohlensäure gesättigten Lösung von Be(OH)_2 in einer Kohlendioxydatmosphäre. Das mit Soda gefällte Carbonat bildet ein basisches Salz von unbestimmter Zusammensetzung, das in Ammoncarbonat leicht löslich ist.

Berylliumchlorid, BeCl_2 , entsteht durch Verbrennen des Metalls im Chlorstrom oder Chlorwasserstoffstrom. Ferner bildet es sich beim Erhitzen von BeO mit Kohle im Chlorstrom oder in Tetrachlorkohlenstoffdämpfen. Seidenglänzende, weiße Nadeln, die bei etwa 400° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimieren. Leicht löslich unter großer Wärmeentwicklung in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Pyridin, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Raucht und zerfließt an der Luft unter Salzsäureabspaltung. Wasserfreies Berylliumchlorid addiert Ammoniak. Nach F. EPHRAIM (*Z. phys. Ch.* 81, 513 [1913]) bildet sich dabei das weiße $\text{BeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, nach H. STEINMETZ und K. MIELEITNER (*Z. anorg. Ch.* 80, 71 [1913]) $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Aus der wässrigen Lösung krystallisiert das Hydrat $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, monokline, leicht zerfließliche Tafeln, die beim Erhitzen in Berylliumoxyd und Salzsäure zerfallen. Die wässrige Chloridlösung ist stark hydrolytisch gespalten und reagiert daher sauer. Beim Eindampfen solcher Lösungen entstehen basische Salze unbestimmter Zusammensetzung.

Berylliumbromid, BeBr_2 , weiße glänzende Nadeln. Entsteht beim Erhitzen des Metalls im Bromdampf. Sublimiert bei 450° .

Berylliumjodid, BeI_2 , gewinnt man am besten aus dem Carbid durch Erhitzen im trockenen Jodwasserstoffstrom. Farblose Krystalle, die bei 510° schmelzen, bei 590° sieden.

Berylliumhydroxyd, $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsteht als weißer Niederschlag aus Berylliumsalzlösungen mit Ammoniak. Frisch gefälltes Hydroxyd ist in Kali- und Natronlauge leicht löslich. Bei langem Stehen sowie durch Erhitzen verliert es diese Fähigkeit und geht in ein körniges Produkt über, das in K_2CO_3 sowie in verdünnten Alkalien und Säuren unlöslich ist (G. VAN OORDT,

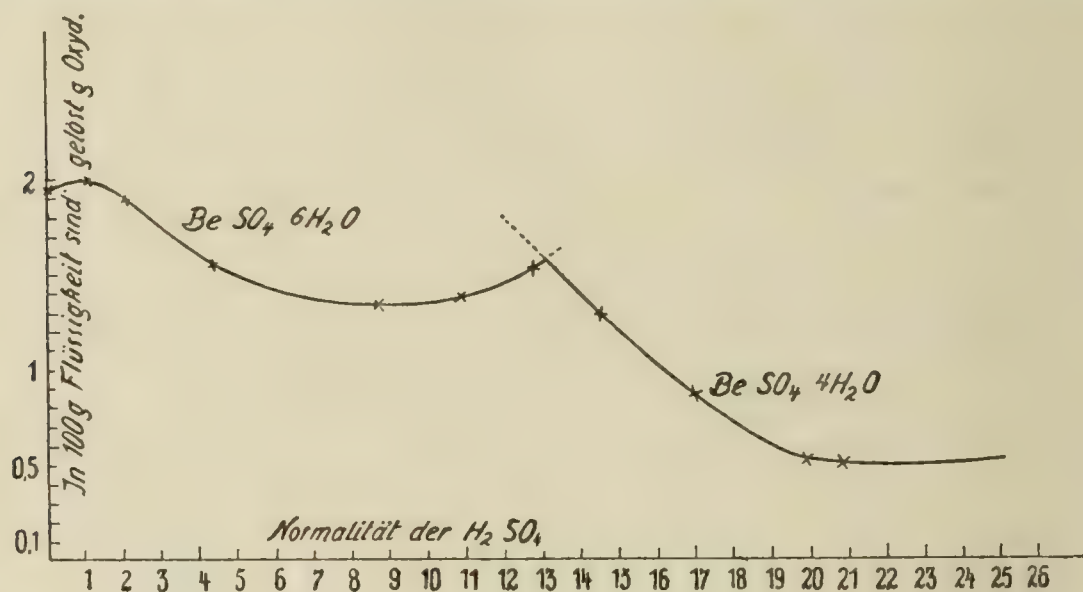


Abb. 208.

D. R. P. 165488; *Ch. Ztrbl.* 1906, I, 108). Beryllatlösungen scheiden beim Kochen je nach der Konzentration das Hydroxyd wieder ab. $\text{Be}(\text{OH})_2$ zieht CO_2 aus der Luft an und geht bei 440° in das Oxyd über.

Berylliumnitrat, $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ist ein zerfließliches, in Wasser leicht lösliches Salz.

Berylliumoxalat, $\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert nach C. L. PARSONS und W. O. ROBINSON (*Z. anorg. Ch.* 49, 178 [1906]) in großen rhombischen Platten, wenn man eine Lösung von $\text{Be}(\text{OH})_2$ in überschüssiger Oxalsäure verdunsten läßt. 100 ccm Wasser lösen bei 25° 63,2 g Trihydrat auf; 100 g $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure lösen 72,65 g Salz auf. Normale Schwefelsäure wandelt es in das Sulfat um.

Berylliumoxyd, BeO , ist ein leichtes weißes Pulver. Es entsteht beim Erhitzen des Sulfats, Nitrats u. s. w. Es schmilzt im Lichtbogen. Löslich in Säuren, außer wenn es stark geglüht gewesen. In diesem Falle führt man es durch Abrauchen mit H_2SO_4 in das Sulfat über. Es phosphoresciert in CROOKESSchen Röhren schön blau.

Berylliumphosphate, $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, amorph, und $\text{BeHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert, entstehen durch Versetzen einer Berylliumsalzlösung mit Na_3PO_4 bzw. Na_2HPO_4 . Bei Gegenwart von Chlorammonium fällt BeNH_4PO_4 , das beim Glühen in das Pyrophosphat $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ übergeht.

Berylliumsulfat, BeSO_4 . Es existieren verschiedene Hydrate, deren gegenseitige Beziehungen noch nicht einwandfrei festgestellt sind. Aus einer Lösung von Berylliumhydroxyd in überschüssiger Schwefelsäure krystallisiert das Hydrat $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in großen oktaedrischen Krystallen, unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser. Das Salz geht beim Erhitzen auf 111° in das Bihydrat über. Bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist das Hexahydrat, das ebenfalls in Alkohol unlöslich ist. 100 ccm Wasser lösen bei 25° 20,12 g $\text{BeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf. Behandelt man das Hexahydrat bei 25° mit einer Schwefelsäure (Normalität $> 12,5$), so werden die fast durchsichtigen Krystalle sofort trübe und zerfallen unter Bildung von Tetrasulfat in ein lockeres weißes Pulver, das sich nur schwer absetzt. Die Löslichkeit der Hydrate in Schwefelsäure ergibt sich aus dem Diagramm Abb. 208 (F. WIRTH, *Z. anorg. Ch.* 79, 357 [1913]).

Beim Erhitzen auf ca. 220° gehen alle Hydrate in das wasserfreie Sulfat BeSO_4 über, das erst bei sehr hohen Temperaturen seinen gesamten SO_3 -Gehalt verliert.

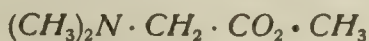
Wässrige Berylliumsulfatlösungen sind hydrolytisch gespalten, sie nehmen reichlich Hydroxyd auf. Beim Eindampfen solcher Lösungen scheiden sich stark basische Produkte ab, die jedoch sicher keine chemischen Individuen sind (C. L. PARSONS, *Z. anorg. Ch.* **42**, 254 [1904]).

Berylliumsulfid, BeS , kann durch Verbrennung des Metalls im Schwefeldampf dargestellt werden. K. MIELEITNER und H. STEINMETZ (*Z. anorg. Ch.* **82**, 92 [1913]) erhielten es bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wasserfreies Berylliumchlorid bei Rotglut. Es ist eine weiße, amorphe Masse, die sich schon an der Luft unter H_2S -Entwicklung zersetzt. Beim Erhitzen verbrennt es zu SO_2 und BeO . Nach W. BILTZ (*Z. anorg. Ch.* **82**, 438 [1913]) weist das Sulfid eine deutliche Phosphoreszenz auf.

Verwendung. Preise. In der Technik wird hauptsächlich der Beryll verarbeitet, der aus Norwegen, Frankreich und neuerdings aus Nordamerika eingeführt wird. Die Einfuhr beträgt nach den Angaben der Firma Dr. R. STHAMER in Hamburg, die als Lieferantin für Berylliumverbindungen in Betracht kommt, pro Jahr 10 000 bis 20 000 *kg*. Der Preis des Minerals beträgt je nach Güte ca. 40–50 M. pro 100 *kg*. Das für die Technik vorzugsweise in Betracht kommende Nitrat kostete früher 40–50 M. pro *kg*, und ist jetzt (Oktober 1913) auf 12,50 M. zurückgegangen. Es werden pro Jahr etwa 2000–3000 *kg* Nitrat abgesetzt, die in der Gasglühlichtindustrie Verwendung finden. Man gebraucht dort Berylliumsalze neben Aluminiumverbindungen als Härtemittel, um den Glühkörper versandfähig zu machen. Weitere Verwendung im großen hat das Beryllium zurzeit noch nicht gefunden, jedoch ist dieses Element infolge seiner ausgeprägten Eigenschaften zweifellos befähigt, sich weitere Verwendungsgebiete zu erobern. So wirken nach O. HAUSER (*Ch. Ztg.* **15**, 146 [1913]) Berylliumverbindungen katalytisch als Reaktionsbeschleuniger bei der Darstellung von Estern organischer Säuren. Auch sind Versuche angestellt worden, das Beryllium als Härtemittel für Stahl, sowie seine Acetatlösung an Stelle des Aluminiumsalzes zu verwenden. Das Fluorid kann als Füllmaterial für Dochkohlen gebraucht werden. Das Metall, dessen technische Eigenschaften bisher nur wenig untersucht worden sind, ist bei höheren Temperaturen duktil, eine Eigenschaft, die es z. B. mit dem Wolfram teilt, das ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur nicht ziehbar ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Metallegierungen des Berylliums eine praktische Verwendung finden können, insbesondere wegen des geringen *spez. Gew.* des Berylliums (1,842; $Al = 2,7$) beim Luftschiffbau.

Literatur: ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, 2, Leipzig 1905. MOISSAN, *Traité de chimie minérale*, Bd. III, 1903. – GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie, II, 2, 1909. Fritz Wirth.

Betain, Trimethylglykokoll, von C. SCHEIBLER (*Z. f. Chem.* **1866**, 279; *B.* **2**, 292 [1869]) im Saft der Runkelrübe (*Beta vulgaris*) entdeckt, bildet große, zerfließliche Krystalle (aus Alkohol), deren wässrige Lösung neutral reagiert. Sie verlieren ihr Krystallwasser über Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 100°, schmelzen bei 293° unter Schäumen und liefern bei der Destillation viel Dimethylaminoessigsäuremethylester



als Umlagerungsprodukt. Betain ist gegen chemische Angriffe ungemein beständig. Man kann es mit *konz.* Schwefelsäure auf 140° und höher erhitzen oder mit Königswasser längere Zeit kochen, ohne es zu verändern. Es ist auch physiologisch indifferent. Den Körper des Menschen und der meisten Tiere passiert es unzersetzt, und nur in dem der Wiederkäuer scheint es gespalten zu werden. Beim Kochen mit Natronlauge gibt es Glykolsäure, desgleichen, wenn man es mit Alkohol zusammen der Lebenstätigkeit des Pilzes *Willia anomala* HANSEN aussetzt (F. EHRLICH und F. LANGE, *B.* **46**, 2746 [1913]).

Betainchlorid (Betainhydrochlorid, Betainchlorhydrat) besteht aus schönen, monoklinen Tafeln oder Prismen, die bei 227–228° unter Zersetzung schmelzen und in kaltem absoluten Alkohol unlöslich sind. Erhitzt man sie im geschlossenen Rohr auf 260–270°, so zerfallen sie größtenteils in Tetramethylammoniumchlorid und Kohlensäure.

Betain ist häufig als Bestandteil von Pflanzenteilen beobachtet worden, so in Baumwoll- und Wickensamen, in Malzkeimen, meist mit Cholin zusammen, mit dem es durch konstitutionelle Beziehungen verknüpft ist und aus dem es durch Oxydation entsteht. Synthetisch erhält man es durch Methylierung von Glycin und Sarkosin sowie durch Anlagerung von Chlorässigsäure an Trimethylamin. Da es in der Zuckerrübe vorkommt, so sammelt es sich in der Melasse und Melasseschlempe an und wird aus dieser technisch dargestellt (C. STIEPEL, *D. R. P.* 157173; H. STOLZENBERG, *D. R. P.* 243332 *B.* 45, 2248 [1912]; 46, 557 [1913]; F. EHRLICH, *B.* 45, 2409 [1912]; derselbe und F. LANGE, *B.* 46, 2750 [1913]).

1 kg Melasseschlempe (*D* 1,4) wird mit 1½ l 96%igem Alkohol 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert. Der Alkohol nimmt fast alles vorhandene Betain, aber nur sehr wenig andere Stoffe auf. Die Operation wird in einer Kugelmühle oder in einer sich über Kopf drehenden Flasche unter Zuhilfenahme schwerer Bleikugeln ausgeführt. Der Extrakt wird im Vakuum zu einem zähen Syrup eingedampft, dieser in 300 ccm heißem Wasser gelöst und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Salzsäuregas gesättigt. Nach eintägigem Stehen wird wieder filtriert und eingedampft. Dann löst man in 800 T Wasser, saugt abgeschiedene Huminsubstanzen ab, entfärbt mit Tierkohle und dunstet das Filtrat im luftverdünnten Raum bei einer 60° nicht überschreitenden Temperatur ein. Man erhält einen Krystallbrei von Betainchlorid, den man mit Alkohol sammelt. Die Ausbeute an rohem Salz beträgt etwa 15%, an reinem 10–12% des Ausgangsmaterials. Die extrahierte Schlempe kann auf Pottasche verarbeitet werden. Nach den Angaben des jüngeren Patentes sättigt man die Melasse direkt mit Salzsäuregas und filtriert von den durch Zersetzung des Zuckers entstandenen Huminsubstanzen ab. Bei längerem Stehen scheidet das Filtrat Alkalichloride und Glutaminsäurechlorhydrat ab. Nach deren Beseitigung dampft man im Vakuum ein und bringt schließlich das Betainsalz durch Zusatz von Alkohol zur Krystallisation. Bei sorgfältigem Arbeiten erhält man 17% reines Chlorhydrat. Zum Umkrystallisieren eignet sich sehr gut Methylalkohol. Das erstere Verfahren, welches die *Agfa* seit langen Jahren im großen ausführt, hat den Vorteil, daß man den Alkohol leichter regenerieren kann und daß man weniger Salzsäure braucht.

Zur Analyse empfiehlt es sich, das Betain mit einer Lösung von Jod und Jodkalium als Perjodid $C_5H_{11}O_2N \cdot HJ \cdot J_5$ zu fällen und den Stickstoffgehalt des Niederschlags nach KJELDAHL zu bestimmen.

Betainchlorid wird unter dem Namen Acidol (Bd. I, 151) von der *Agfa* als Ersatz der offizinellen Salzsäure, sozusagen als feste Salzsäure, in den Handel gebracht. Es wirkt bei innerlicher Verabreichung wie letztere, weil es durch Wasser weitgehend hydrolysiert wird.

G. Cohn.

Betalysol s. unter Lysol.

Zernik.

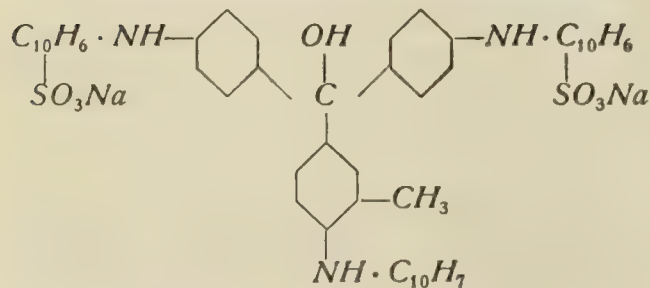
Betaminblau 8 B (*Griesheim*), 1883 von MELDOLA entdeckter saurer Triphenylmethanfarbstoff, sulfuriertes β -Naphthylrosanilin, metallisch glänzende Stücke, in Alkohol unlöslich, färbt ein grünliches Blau auf Seide im gebrochenen Bastseifenbade, wird aber auch auf baumwollene Garne und Futterstoffe im schwefelsauren Alaunbade, wo Licht- und

Waschechtheit nicht in Frage kommen, gefärbt.

Ristenpart.

Beta-Sulfopyrin (EBERT & MEINCKE, Bremen), als Ersatz des Migränins 1906 empfohlen, bestand aus 45 T. Antipyrin, 50 T. sulfanilsaurem Natrium und 5 T. Sulfanilsäure. Näheres s. *Ap. Z.* 1907, Nr. 8.

Zernik.



Betol, Naphthalol, Naphtholsalol, Salinaphthol, Salicylsäure-naphthylester (*Heyden, D. R. P. 43713*), farbloses Krystallpulver vom *Schmelzp.* 95°, fast unlöslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln, wurde s. Z. als Darmantisepticum und für Blasenkatarrhe empfohlen. Veraltet. *Zernik.*

Beton s. Mörtel.

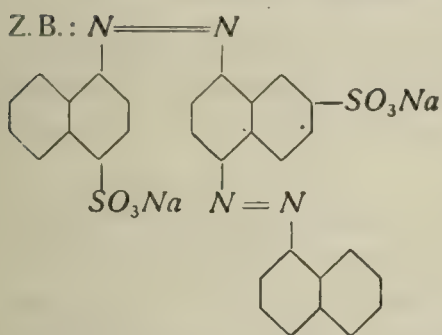
Bicarbonat ist die abgekürzte Bezeichnung für Natriumcarbonat, s. Natriumverbindungen.

Bichromate s. Chrom.

Bichromin-Blau A, B, G und -Grün G, B (*Wülfig*) sind Chromeinbadfarbstoffe für Wolle. Sie sind lichtecht und, namentlich bei Zusatz von Milchsäure zum Chromierungsbade, walkecht. *Ristenpart.*

Biderrymetall, s. Britanniametall. *Oberhoffer.*

Biebricher Patentschwarz 4 AN, 6 AN, 4 BN, 6 BN (*Kalle*), 1891 — 1896 von ELBEL, KRECKE, ROSENBERG hergestellte saure sekundäre Disazofarbstoffe für Wolle, die die 1,6- bzw. 1,7-Naphthylaminsulfosäure in Mittelstellung und α -Naphthylamin in Endstellung enthalten. *D. R. P. 73901, 83572, 84460* (*Friedländer 3, 552; 4, 735 und 737*). Dunkelbraune Pulver, in Alkohol blau löslich. Licht- und säureechte Schwarz, auch für Wolldruck. Die Marke HW ist für Halbwolle bestimmt. Auch die neueren Marken KS und KSB (1910) sind für die Neutralfärberei von Wollstücken geeignet. *Ristenpart.*



Biebricher Säurefarbstoffe (*Kalle*) sind gut egalisierende saure Wollfarbstoffe. Hierhin gehören:

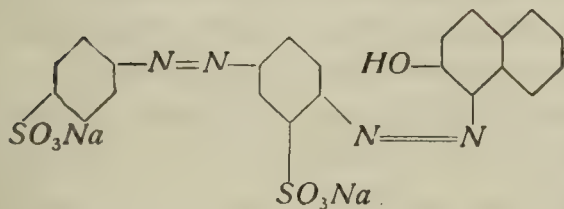
Biebricher Säureblau G, B, BB, 1896, Triphenylmethanabkömmlinge.

Biebricher Säurerot 3 G, B, 2 B, 4 B, 5 B. [Azoabkömmlinge der Naphthalinperidioxysulfosäure K.

Biebricher Säureschwarz SB, ST, L, LT. Azofarbstoffe, die lichtecht sind und Baumwolleffekte weiß lassen.

Biebricher Säureviolett 2 B, 6 B, Azoabkömmlinge der Naphthalinperidioxysulfosäure K. *Ristenpart.*

Biebricher Scharlach, 1879 von NIETZKI hergestellter Disazofarbstoff aus Aminoazobenzoldisulfosäure und β -Naphthol. *D. R. P. 16482* (*Friedländer 1, 443*). Rotbraunes Pulver, auch in Alkohol ziemlich löslich, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. Dient auch zum Färben von Seide, sowie Jute und Cocos, ferner zur Herstellung von Lackfarben. *Ristenpart.*



Biebricher Scharlach R medicinale (*Kalle*), reines Aminoazotoluolazo-naphthol (s. Scharlach R), bildet ein dunkelrotbraunes Pulver, das bei ca. 175° sintert und bei 184—185° zu einer dunkelbronzeglänzenden Masse schmilzt. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Chloroform. Phenole, ebenso Fette und fette Öle lösen leicht, Vaseline und Paraffine dagegen kalt nur wenig. Alkoholische (nicht wässrige!) Alkalilauge löst mit purpurroter Farbe, die auf Zusatz von Eisessig scharlachrot wird; der Farbstoff scheidet sich dann bald

krystallinisch aus. Empfohlen seit 1906 als die Epithelisierung von Wundflächen beförderndes Mittel, in Form 5–10% iger ölicher Lösung bzw. als Salbe. Vgl. auch Aminoazotoluol medicinale (Bd. I, 360), Pellidol und Azodolen (Bd. II, 84).

Zernik.

Bienenwachs s. Wachs.

Bier ist ein Getränk, das aus Gerstenmalz, Wasser und Hopfen erzeugt und durch Hefe in geistige Gärung versetzt ist, Alkohol, Kohlensäure und gewisse Mengen unvergärbarer, sowie meist noch geringe Mengen vergärbarer Stoffe enthält und sich in einer langsamen Nachgärung befindet, die auch ganz aufgehoben werden kann.

Laut Brausteuer-gesetz vom 15. Juni 1909 darf in der norddeutschen Brausteuer-gemeinschaft zur Bereitung von untergärigem Bier (Lagerbier) nur Gerstenmalz, Hopfen, Hefe und Wasser verwendet werden. Die Bereitung von obergärigem Bier unterliegt derselben Vorschrift; es ist hierbei jedoch auch die Verwendung von anderem Malze und von technisch reinem Rohr-, Rüben- oder Invertzucker, sowie von Stärke-zucker und von Farbmitteln, die aus Zucker der bezeichneten Art hergestellt sind, zulässig. Diese Ausnahme hat nicht statt in Bayern, Württemberg, Baden und Elsaß Lothringen, in welchen Staaten Gerstenmalzersatzstoffe jeder Art bei allen Bieren verboten sind. Rohfrucht, z. B. Reis oder Mais, darf in Deutschland zur Bierbereitung überhaupt nicht verwendet werden.

Geschichtliches. Das Bier zählt zu den ältesten menschlichen Genußmitteln, seine Bereitung im Haushalt geht zurück bis in die vorgeschichtliche Zeit. Wie das Brotbacken und die ganze hauswirtschaftliche Tätigkeit war das Bierbrauen ursprünglich Sache der Frau. Erst mit der Entwicklung zum Gewerbe geht diese Arbeit auf den Mann über.

Die ältesten geschichtlichen Hinweise auf die Malz- und Bierbereitung finden sich in der Bilderschrift der alten Ägypter. Danach zu urteilen, stand das Brauwesen unter der Herrschaft der Pharaonen bereits als besonderer Gewerbe-
zweig in großer Blüte. Später in der hellenischen und der römischen Kulturepoche trat der Wein als Genußmittel und Gesellschaftsgetränk in den Vordergrund, das Bier war jetzt das Getränk der unzivilisierten Völker (der Thraker, Skythen, Kelten und besonders der Germanen [TACITUS]). Deutschland und überhaupt der Norden ist denn auch in der Folge die Hauptpflegestätte der Bierbrauerei geworden und geblieben.

Die Biere der ältesten Zeit waren vermutlich unter ausschließlicher Verwendung gemälzter oder ungemälzter Cerealien (Hirse, Gerste, Weizen, Hafer) bereitet. Sie erhielten ihr Aroma außer durch Zusätze wie Honig (Meth), Baumrinden, Pilze, Wacholder u. s. w. durch die natürliche Säuerung. Die Gärung wurde durch frei vorkommende Hefen hervorgerufen oder aber durch den Zusatz von Honig oder Baumsäften vermittelt, die Hefepilze zu enthalten pflegen. Doch fehlte diesen Bieren der Hopfenzusatz, der heutzutage dem Bier in erster Linie Geschmack und Aroma verleiht. Erst im Mittelalter, im 8. Jahrhundert, wird der Hopfen in Deutschland in der Nähe des Klosters Freising kultiviert. Seine Verwendung zur Bierbereitung wird zum ersten Male im Jahre 1079 urkundlich erwähnt. Im 13. und 14. Jahrhundert ist der Hopfenzusatz bereits allgemein üblich geworden. Nach Deutschland scheint der Gebrauch des Hopfens zur Bierbereitung von den Niederlanden (Brabant, Flandern) aus gekommen zu sein, wo die Brauerei schon früh in Blüte stand (die Sage von JAN PRIMUS - Gambrinus). Den Ursprung des gehopften Bieres wird man aber an anderer Stelle zu suchen haben, wahr-

scheinlich bei den mongolischen Völkerschaften. Denn die Kalewala, das National-epos der Finnen, das nach begründeter Annahme aus der Zeit vor der Einwanderung der Finnen aus Asien nach Europa stammt, kennt in seiner ausführlichen Schilderung der Bierbereitung bereits die Verwendung des Hopfens.

Die Pflege des Brauwesens lag im Mittelalter bei den Klöstern und bei den Städten. In den norddeutschen Städten entwickelte sich die Brauerei bald zu einem blühenden Gewerbe, das den zu Brauergilden zusammengeschlossenen Bürgern „güldene Nahrung“ brachte. Die Hansestädte, so besonders Hamburg und Danzig, trieben schon im 14. und 15. Jahrhundert einen lebhaften Bierexport. Fast jede größere norddeutsche Stadt hatte ihre Bierspezialität, berühmt war besonders das in der Stadt Einbeck gebraute Bier, das dem Bockbier den Namen gegeben haben soll (Ainpöckisch Bier, Ainpock). Bier war das Getränk aller Stände, an der kaiserlichen Tafel wie bei dem gemeinen Manne war es heimisch. Außerordentlich entwickelt waren darum auch die Trinksitten, und vielfach wurde die Leistung von Strafen und Bußen in Bier festgesetzt.

In jener ersten Blütezeit der Brauerei im Norden Deutschlands zu Anfang des 17. Jahrhunderts ist das erste Werk über das deutsche Brauwesen geschrieben, nämlich des Doktors beider Rechte JOHANNES KNAUST „Fünff Bücher von der göttlichen und edlen Gabe, der philosophischen, hochtheweren und wunderbaren Kunst Bier zu brawen.“ „Von Weitzen oder Gerste“, so lehrt er, „wird das Bier gebrawet, je reiffer und völler das Korn, je besser es sich schicket.“ Über die verschiedenen Biere aus nicht weniger als 133 Städten kann er aus eigener Wissenschaft berichten.

Mit den verheerenden Wirkungen des dreißigjährigen Krieges geriet das blühende norddeutsche Brauwesen in völligen Verfall. Die jeglichen Wettbewerb ausschließenden Vorrechte bestimmter Kreise der Bürgerschaft auf das „Brauurbar“ und die Gepflogenheit des „Reihebrauens“ ließen die Brauereien im Norden Deutschlands in der Folgezeit immer mehr zurückgehen.

Zu neuer Blüte aber kam das Braugewerbe in Bayern, das bekanntlich noch heute eine hervorragende Stellung als „Bierland“ behauptet. Im Landtagsabschied von 1516 bereits wurde das für den Ruf des bayerischen Bieres wesentliche Surrogatverbot zum ersten Male ausgesprochen: „daß füran allenthalben in Unsere Stette, Märkte und auf dem Lande zu keinem Pier merer Stukh dann allein Gersten, Hopfen und Wasser genommen und gebraucht sölle werden“. Das Brauwesen war landesherrliches Regal, und die bayerischen Kurfürsten ließen sich seine Pflege besonders angelegen sein. Im Jahre 1614 berief der kurfürstliche Hof einen Einbecker Braumeister, um im Hofbrauhaus Bier nach Einbecker Art brauen zu lassen.

Waren ferner die norddeutschen Biere ebenso wie die niederländischen früher sämtlich obergärig gebraut worden, so wurden die bayerischen Biere nach dem in der Neuzeit immer mehr vorherrschend gewordenen untergärigen Verfahren hergestellt. In einem bayerischen Kloster soll angeblich um das Jahr 1500 zuerst untergäriges Lagerbier hergestellt worden sein. Und ein bayerischer Klosterbrauer, der Jesuitenpater BENNO SCHARL († 1812), hat als erster die Regeln für die Herstellung untergärigen Bieres in mustergültiger Weise beschrieben. Die untergärigen Biere haben dann besonders seit der Mitte des 19. Jahrhunderts das obergärige Bier überall stark in den Hintergrund gedrängt. Nur England hat auch heute noch ausschließlich an dem obergärigen Verfahren festgehalten.

Mit der Aufhebung der Bann- und Zwangsrechte, der Einführung des maschinellen Betriebes in die Brauerei und Mälzerei und vor allem infolge der

eine exakte Gärführung und Betriebskontrolle ermöglichenden Nutzbarmachung der Ergebnisse der technisch-wissenschaftlichen Forschung (hervorzuheben die Einführung des Saccharometers und der Hefereinzucht) hat das deutsche Braugewerbe im Süden wie im Norden den Aufschwung genommen, der seinen Weltruf begründet hat.

Der Fortentwicklung des deutschen Braugewerbes auf diesem Wege dienen die von ihm oder doch auf seine Veranlassung ins Leben gerufenen wissenschaftlichen Forschungs- und Lehrinstitute, so in Weihenstephan die Königliche Akademie für Landwirtschaft und Brauerei (zurückgehend auf die landwirtschaftliche Zentralschule in Schleißheim [1848], seit 1863 in Weihenstephan); in München die wissenschaftliche Station für Brauerei (seit 1876), in Berlin die Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei (seit 1883), in Hohenheim das Königliche Technologische Institut (seit 1888), in Wien die österreichische Versuchsstation und Akademie für die Brauindustrie (seit 1887) u. a.

A. Die Rohmaterialien der Bierbrauerei.

Als solche kommen das Brauwasser, die Gerste und der Hopfen in Betracht.

1 Das Brauwasser.

Das Wasser findet bei der Bierbereitung zu den verschiedensten Zwecken Verwendung. Unter Brauwasser im engeren und eigentlichen Sinne des Wortes versteht man das Wasser, das im Sudhaus zur Herstellung der Würze aus dem Malz benutzt wird.

Das Brauwasser spielte von jeher bei den Praktikern eine große Rolle, längst ehe die Wissenschaft sich der Brauwasserfrage bemächtigt hatte. Die Praxis hing zäh an der Meinung, daß das Wasser von Bedeutung sei für den Biercharakter und daß zur Herstellung bestimmter Biertypen auch ein typisch zusammengesetztes Wasser erforderlich sei.

Die Wissenschaft wußte lange nichts rechtes mit der Brauwasserfrage anzufangen, und fast alle auf diesem Gebiet durchgeführten Untersuchungen trafen nicht den Kern der Sache und führten zu keinem positiven Urteil. Schließlich einigte man sich auf die Formel: Jedes gute Trinkwasser ist auch ein gutes Brauwasser; und damit brachte man die Erörterungen über diesen Gegenstand für Jahre so ziemlich zum Stillstand.

Seit dem Jahre 1910, in der Hauptsache veranlaßt durch die Vorträge von W. WINDISCH gelegentlich der Oktobertagungen der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin, ist die Brauwasserfrage wieder in Fluß gekommen und sogar zum größten Teil gelöst. Auf Grund wissenschaftlicher Untersuchungen und praktischer Versuche in der Technik teilt W. WINDISCH die Salze des Brauwassers bezüglich ihres Einflusses beim Bierbrauen ein in chemisch wirksame und chemisch unwirksame Salze. Unter die chemisch wirksamen zählt er alle die Wassersalze, die mit den Bestandteilen des Malzes bzw. der Würze chemische Umsetzungen veranlassen, zu den unwirksamen dagegen die Salze, die zu keinem Malz- und Würzebestandteil in Reaktion treten. Zu den letzteren Salzen gehören alle Kalium und Natriumverbindungen des Wassers mit Ausnahme der Carbonate (Soda); die übrigen Kalium- und Natriumsalze können nur bei starkem Übermaß bei hohem Gehalt des Wassers an Salpeter, Kochsalz oder Glaubersalz) durch Massenwirkung ungünstig in die Erscheinung treten, hauptsächlich letzten Endes im Biergeschmack.

Die chemisch wirksamen Salze des Brauwassers zerfallen wieder in 2 Gruppen:

- a) in aciditätvernichtende Salze,
- b) in aciditätsfördernde Salze.

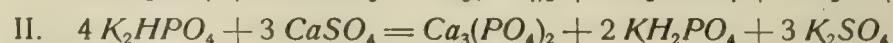
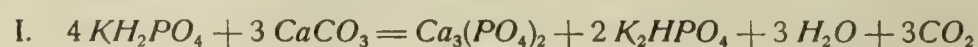
Zu den aciditätvernichtenden Wassersalzen gehören alle Carbonate der Alkalien und der Erden (Natrium-, Calcium- und Magnesiumcarbonat), zu den aciditätsfördernden alle übrigen Erdsalze (vornehmlich die Sulfate und Chloride des Calciums und des Magnesiums).

Malz bzw. Würze reagieren „sauer“ gegen Lackmus; sie enthalten aber keine freien Säuren, sondern nur saure Salze, in erster Linie primäre Phosphate. Auf diese wirken die Carbonate des Wassers neutralisierend ein, u. zw. mit verschiedenem Erfolge. Das Natriumcarbonat bildet sekundäres (bei großem Überschuß tertiäres) Alkaliphosphat, das in der Würze in Lösung bleibt, das Calciumcarbonat bildet dagegen in der Hauptsache tertiäres unlösliches Calciumphosphat, das sich beim Kochen ausscheidet. Die Alkalität der Würze ist also für äquivalente Mengen der beiden Carbonate bei der Soda größer als beim Calciumcarbonat. Das Magnesiumcarbonat steht in der Mitte, es steht aber der Soda näher. Die Maischarbeit, d. h. die Überführung der unlöslichen Malzbestandteile in löslichen Würzeextrakt, wird bewirkt durch die chemische Arbeit der Enzyme. Diese wird beeinflusst durch die Reaktion der Flüssigkeit, in der sie wirken. FERNBACH hat festgestellt, daß die Verhältnisse für den Stärkeabbau durch die Diastase und den Eiweißabbau durch die Peptase, die beiden hauptsächlichsten Vorgänge beim Maischen, am günstigsten sind in Flüssigkeiten, die neutral sind gegen Methylorange. Maischen und Würzen sind nie neutral gegen Methylorange; trotzdem geht in diesen Medien der enzymatische Stärke- und Eiweißabbau unter nicht abnormalen Verhältnissen glatt vonstatten. Es scheinen also nicht alle Verbindungen der Maische, die alkalisch gegen Methylorange reagieren, der enzymatischen Wirkung erheblich hinderlich zu sein. Hierzu gehören jedenfalls organische Salze, Eiweißabbauprodukte etc. (s. WINDISCH, *W. Brauerei* 1913, 535). Von Einfluß auf die enzymatischen Vorgänge sind aber erwiesenermaßen die Phosphate der Maische (FERNBACH und HUBER, *W. Brauerei* 1900, 570; WINDISCH und DERZ. *ibid.* 1913, 533). Die primären Phosphate reagieren neutral gegen Methylorange und sind indifferent gegen die Enzyme; die sekundären Phosphate aber reagieren alkalisch gegen Methylorange und wirken ausgesprochen enzymhemmend. Die Phosphate des Malzes sind fast ausschließlich, wenn nicht ganz, primär; enthält aber das Brauwasser, mit dem das Malz vermaischt wird, Carbonate, so führen diese entsprechend ihrer Menge die primären Phosphate in sekundäre bzw. tertiäre Phosphate über, verringern dadurch die Acidität und verschlechtern damit die Arbeitsbedingungen in jeder Beziehung. Die Acidität der Maische ist maßgebend für den Verlauf der Sudvorgänge: für Verzuckerung, Eiweißabbau, Abläuterung, Ausbeute, Glanz und Bruch bei Beendigung des Würzekochens („Ausschlagen“), für die Farbe der Würze; sie ist ausschlaggebend für die Arbeit der Hefe auf dem Bottich und Lagerfaß: für den Vergärungsgrad, die Entbitterung, Reifung, Säurebildung und damit Schneid und Rezenz, überhaupt für die Güte des Bieres.

Die Carbonate sind somit als Aciditätsveringerer ausgesprochene Schädlinge im Brauwasser, und das Brauwasser ist das beste, das am wenigsten davon enthält.

Den Carbonaten gegenüber spielen nun die Erdsulfate eine entgegengesetzte korrigierende Rolle. Die Carbonate führen die primären Alkaliphosphate in die schädlichen sekundären über. Die sekundären Phosphate aber zerfallen in der Wärme mit den Erdsulfaten in primäres Alkalisulfat und unlösliches, sich ausscheidendes

tertiäres Erdphosphat; die Endwirkung der Erdsulfate, z. B. des Gipses, gipfelt also in der Überführung von sekundärem in primäres Phosphat, also in einer Erhöhung der Acidität. Darin besteht der Vorteil, den z. B. der Gips und das Bittersalz im Brauwasser neben den Carbonaten bringen, und damit erklärt sich die Rolle, die der Gips von jeher in Carbonatwässern gespielt hat. Diese Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen versinnbildlichen:



Die schädliche Wirkung der Carbonate hatte man schon längst erkannt, ehe man den chemischen Mechanismus derselben klargestellt hatte. Man hat deswegen auch schon frühzeitig Maßnahmen dagegen ergriffen, um sie aus dem Wasser zu entfernen oder sie auf andere Weise unschädlich zu machen.

Eins der gangbarsten Mittel, sie aus dem Wasser auszuschcheiden, bestand im Abkochen des Wassers. Hierbei scheidet sich der kohlensaure Kalk bis auf einen kleinen Rest in Form eines krystallinischen Niederschlages aus, den man durch Stehenlassen absitzen läßt, das geklärte Wasser zieht man ab und verwendet es zum Brauen. Das kohlensaure Magnesium scheidet sich bei längerem Kochen ebenfalls unlöslich ab, geht aber beim Abkühlen schon bei 60° wieder in Lösung. Wird das Wasser nach dem Kochen nicht siedend heiß filtriert und auf diese Weise von dem ausgeschiedenen kohlensauren Magnesium befreit, dann erstreckt sich die Entcarbonisierung des Wassers, wie man dessen Befreiung von den Carbonaten nennt, in der Hauptsache nur auf die Entfernung des kohlensauren Kalkes. Enthält das Wasser jedoch gleichzeitig Gips, so setzt sich dieser, zum Teil wenigstens, mit der kohlensauren Magnesia um zu Bittersalz und Calciumcarbonat, das sich ausscheidet.

Die meisten Wasser enthalten die Carbonate in der Hauptsache in der Form des Calciumcarbonats. Wasser mit beträchtlichen Mengen von Magnesiumcarbonat sind relativ selten.

Neuerdings wird auch empfohlen, das Wasser durch Kochen unter Druck von 5–6 *Atm.* zu entcarbonisieren. Der Entcarbonisierungseffekt ist hierbei unbestritten ein zufriedenstellender; das Verfahren ist aber teuer in der Apparatur und unrationell im Betrieb. Wesentlich billiger und rationeller ist die Entcarbonisierung des Wassers durch Erwärmen auf 80–85° und halbstündiges kräftiges Durchleiten von Preßluft. Hierbei scheidet sich der kohlensaure Kalk fast quantitativ und das kohlensaure Magnesium ebenso weitgehend aus, wie beim Kochen des Wassers unter Druck; z. T. setzt sich dieses Salz auch mit Gips um, wenn dieser in nennenswerter Menge im Wasser vorhanden ist.

Wo kein gesetzliches Verbot im Wege steht, kann man die Carbonate des Brauwassers auch unschädlich machen durch Neutralisieren mit Säuren. Mineralsäuren sind, zumal bei carbonatreichen Wässern, die die entsprechenden Mengen Mineralsalze liefern würden, weniger empfehlenswert, mehr dagegen organische Säuren, z. B. Weinsäure oder Milchsäure. WINDISCH (*W. Brauerei* 1913, 501) empfiehlt die Unschädlichmachung der Carbonate auf gärungstechnischem Wege, insbesondere durch das künstliche Säuern der Maische mit dem kräftigen Milchsäurepilz *Bacillus Delbrücki*.

Ein anderes Mittel, der üblen Wirkung der Carbonate zu begegnen, beruht in dem künstlichen Gipsen des Wassers, soweit dieses nicht schon von Hause aus genügende Mengen dieses Salzes aufweist. Die Beziehungen des Gipses zu den Reaktionen der Carbonate haben wir oben dargelegt. Der Gips im Brauwasser

spielte eine Zeitlang eine große Rolle. Das Versetzen des Brauwassers mit Gips oder das „Burtonisieren“ des Wassers (so genannt nach der englischen Bierindustriestadt Burton upon Trent, deren Brauereien angeblich das beste englische Ale aus sehr gipsreichem Brauwasser brauen) wurde im weitesten Maße geübt und artete vielfach zum Unsinn aus. Heute hat der Gips in dieser Beziehung seine Rolle ausgespielt. Als Gegenmittel gegen die Carbonate wird er zwar noch, wenn auch nicht mehr in der übertriebenen Menge wie früher, angewendet. Ein derartiges Gips-carbonatwasser ist aber keineswegs, wenn es auch einige der größten Untugenden der Carbonatwasser verloren hat, das beste Brauwasser. Jedenfalls soll man mit dem künstlichen Gipsen des Wassers sehr vorsichtig sein. Carbonatfreie oder carbonatarme Wasser brauchen in der Regel gar keinen Gips, und den Carbonatwässern soll man, falls es ihnen an Gips fehlt, nur so viel zusetzen, als zur Aufhebung der schädlichen Wirkungen des Carbonats nötig ist.

Im übrigen besitzt das Malz selbst Calciumsalze, die mit den sekundären Phosphaten, die die Carbonate bilden, dieselben Umsetzungen bewirken, wie der Gips, also aciditäterhöhend wirken. Noch reicher ist das Malz an Magnesiumverbindungen, die in noch erheblich größeren Mengen als die Calciumsalze beim Maischen in der Würze in Lösung gehen und, zum Teil wenigstens, in bezug auf die Erhöhung der Acidität beim Maische- und Würzekochen dieselbe Rolle spielen wie die Erdsulfate oder Erdchloride des Brauwassers.

Nach WINDISCH (Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei 1913, 467) ist das beste Brauwasser, zumal für helle Biere und insbesondere helle Hopfenbiere vom Typus des Pilsener oder böhmischen Bieres, das weichste und überhaupt salzärmste Wasser. Den praktischen Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht liefern die vielen Brauereien, die mühelos aus sehr weichen und ganz salzarmen Wassern die begehrtesten Musterbiere herstellen, und die Schwierigkeiten, mit denen andere Brauereien zu kämpfen haben, denen zwar alle Arbeitsweisen und Rohmaterialien zu Gebote stehen, die aber auf ein härteres, salzreicheres Wasser angewiesen sind.

Die Carbonate sind direkte Schädlinge und fehlen am besten ganz im Brauwasser. Aber auch der Gips, der so lange im Brauwasser geschätzt und diesem zeitweise in großen Mengen zugesetzt wurde, ist kein Freund des Brauers und des Bieres. Das Pilsener Bier, ein in der ganzen Welt anerkannter Biertypus, ist hergestellt aus einem ganz weichen, ganz carbonat- und gipsarmen Brauwasser (filtriertes Flußwasser). Andere böhmische und deutsche Brauereien, die ein Bier vom Pilsener Typus herstellen, das hinter dem Original nicht zurücksteht, sondern dieses oft noch an Güte übertrifft, brauen alle mit ganz weichem, salzarmem Wasser.

Die Behauptung, daß die Hefe bei der späteren Vergärung der Würze Salze brauche, die ihr durch das Wasser zugeführt werden und an denen sie Mangel habe und in der Folge schnell degeneriere, wenn das Brauwasser diese Salze nicht enthalte, wenn also aus einem ganz weichen Wasser Bier gebraut werde, ist durchaus irrig. Das Bedürfnis der Hefe auf Mineralnahrung wird vollauf befriedigt durch den Gehalt des Malzes an Mineralstoffen, die beim Maischen zum Teil oder fast vollständig in die Würze übergehen. Tatsächlich haben die Brauereien, die mit ganz weichem, salzarmem Wasser brauen, nicht die geringsten Gärungs- und Hefernährungsschwierigkeiten, während andere Brauereien, die mit hartem, gips- und salzhaltigem Wasser brauen, oft aus diesen Schwierigkeiten nicht herauskommen, ein Beweis dafür, daß sie andere Ursachen haben als das Brauwasser.

Während die Carbonate direkt schädliche Eigenschaften haben, wirkt der Gips, in größerer Menge im Brauwasser, indirekt schädlich, u. zw. in erster Linie

auf den Geschmack des Bieres. Soweit er die schädliche Wirkung der Carbonate ausgleicht, indem er mit den Neutralisierungsprodukten in Reaktion tritt, geht er quantitativ in schwefelsaures Kalium, ein geschmacklich scharf prononziertes Salz über, das sich in seiner ganzen Menge im Bier wiederfindet. Aber auch darüber hinaus wird sich der Gips mit dem primären Kaliumphosphat umsetzen in primäres Calciumphosphat und schwefelsaures Kalium, so daß sich der Gips des Brauwassers im fertigen Bier so gut wie quantitativ als schwefelsaures Kalium wiederfindet. Dieses ist aber ein ausgesprochener Geschmackstoff, u. zw. kein guter. Die Pilsener Biere und alle hellen Biere aus weichem Wasser schmecken ungemein zart und „warm“, während die Biere aus harten, aus besonders gipsreichen Wässern meistens hart und „kalt“ schmecken und lange nicht so süffig sind, d. h. viel eher widerstehen als die Biere aus weichen Wässern. Ein Bier aus weichem Wasser kann man sofort einem solchen aus gipsreichem Wasser im Geschmack ähnlich machen, wenn man ihm schwefelsaures Kalium zusetzt, z. B. 25 g pro *hl*, entsprechend einem Gipsgehalt des Wassers von 20 g pro *hl*.

Die dunklen Biere vom Münchener Typus reagieren viel weniger auf die Beschaffenheit des Brauwassers, wenngleich dieses von Einfluß auch auf das dunkle Bier ist. Die Carbonate werden sehr weitgehend durch das dunkle Malz ausgeglichen, bzw. durch das bei der Herstellung von dunklem Malz mitverwendete Caramel- und Farbmalz, weil diese Malze erheblich saurer sind als die hellen Malze und die Alkalität des Brauwassers weitgehend neutralisieren. Die direkte Schädigung des Biergeschmackes durch andere Wassersalze, z. B. Gips, tritt bei den Münchener Bieren nicht so stark hervor, weil diese Biere andere Geschmacks- und Aromastoffe (Zucker, Caramel) in größerer Menge enthalten, die die Geschmacksverschiebungen durch die Wassersalze zum großen Teil verdecken und nicht so schroff in die Erscheinung treten lassen, wie dies beim hellen Bier der Fall ist, das relativ arm an ausgesprochenen Geschmacks- und Aromastoffen ist. Doch sind auch für die Herstellung dunkler Biere vom Münchener Typus die Wassersalze keinesfalls notwendig, und auch für diese Biere ist das weichste, salzärmste Brauwasser das beste.

Das Brauwasser der Münchener Brauereien ist das Münchener Leitungswasser, herrührend aus einem oberbayrischen Gebirgsflüßchen, der Mangfall. Es enthält (s. die Analyse unten) etwa 28 g Gesamtrückstand im *hl*, davon etwa 25 g Erdcarbonate, in der Hauptsache Calciumcarbonat, und fast gar keinen Gips. Die Carbonate verursachen zwar aus den eben dargelegten Gründen keine besonderen Schwierigkeiten, sind aber keinesfalls notwendig. Das Fehlen des Gipses ist aber jedenfalls ein Vorteil. Man hat noch nie von Versuchen Münchener Brauereien, das Brauwasser künstlich zu gipsen, gehört, wohl aber von Versuchen, das Wasser künstlich zu entcarbonisieren, d. h. von seinem Gehalt an kohlensauren Erden möglichst weitgehend zu befreien. Der Gehalt des Münchener Brauwassers an anderen Salzen ist fast gleich Null.

Es ist sicher kein Zufall, daß die beiden Städte, deren Biere Typen im wahren Sinne des Wortes geworden sind und einen Weltruf erlangt haben, ihre typischen Wässer haben: das Pilsener Wasser sehr arm an Carbonaten und Gips, die beide für das Pilsener Bier nicht von Nutzen sind, das Münchener Wasser mit mittlerem Carbonatgehalt, der durch die Eigenart des Malzes unschädlich gemacht wird, und ebenfalls fast gipsfrei.

Als einen Sondertypus hellen Bieres kann man das Dortmunder Bier bezeichnen, daß in Dortmund, Westfalen und den Rheinlanden mustergültig geworden ist. Das Dortmunder Bier unterscheidet sich von dem Pilsener Bier durch stärkere Stamm-

würze, geringere Hopfengabe und höhere Vergärung. Das Dortmunder Brauwasser ist ein hartes, salzreiches Wasser; es enthält vor allem viel Carbonate und viel Gips. Letzterer hebt die schädliche Wirkung der ersteren ziemlich weitgehend auf, gibt aber auch dem Dortmunder Bier indirekt sein Gepräge: wegen des hohen Carbonatgehaltes darf das Dortmunder Bier kein ausgesprochenes, mittelstarkes Hopfenbier sein, und wegen des hohen Gipsgehaltes muß es ein stärker eingebrautes und höher vergorenes Bier sein. Mittelvergorene, mittelstarke Hopfenbiere von einwandfreier Qualität lassen sich aus Wässern vom Typus des Dortmunder Brauwassers nicht herstellen. Unter diesen Umständen würden mittelmäßige Dutzendbiere resultieren, bar jeder Feinheit und Sonderqualität, wie man sie ja auch sonst nicht selten findet.

Außer den Carbonaten und dem Gips spielen die anderen Wassersalze nur eine untergeordnete Rolle, weil sie gewöhnlich nur in mäßiger Menge oder auch gar nicht im Wasser enthalten sind. Neben dem Gips kommt als Sulfat noch das Bittersalz und das Glaubersalz im Wasser vor. Das Vorhandensein dieser beiden Salze im Wasser hat man sehr getadelt, aber mit unzulänglicher und z. T. unlogischer Begründung. Dem Bittersalz hat man eine abführende Wirkung des Bieres zugeschrieben. Als solches dürfte dieses Salz aber kaum mehr im Bier enthalten sein, da es sich mit den Phosphaten ganz ebenso wie der Gips umsetzt unter Bildung von Magnesiumphosphat und Kaliumsulfat. Was soll nun der abführende Bestandteil sein, die Base oder die Säure des Bittersalzes? Gegen die Base spricht die Tatsache, daß das Malz und die daraus hergestellten Würzen und Biere von Hause aus schon erheblich viel mehr Magnesia enthalten, als das magnesiareichste Brauwasser (das Malz enthält in 100 kg durchschnittlich 370 g MgO, wovon die Hälfte beim Maischen in die Würze geht). Und wenn dem Bittersalz als Sulfat die abführende Wirkung zukäme, müßte diese auch der Gips im Brauwasser zur Folge haben. Denn beide Sulfate finden sich im Bier als Kaliumsulfat wieder.

Dem Glaubersalz sagt man nach, daß es das Bier etwas zufärbe und ihm einen etwas harschen, scharfen Geschmack verleihe. Es wird aber in dieser Beziehung nicht viel anders sich verhalten als das Schwefelsalz, das schwefelsaure Kalium, das gipsreiche Wasser in großer Menge ins Bier liefern. Aus demselben Grunde, wenn auch die Wirkung eine indirekte wäre, müßte also auch der Gips im Wasser verurteilt werden, was man früher nicht getan hat, neuerdings aber tut.

Kochsalz ist in fast jedem Wasser enthalten; in geringen Mengen ist es ziemlich indifferent, in großen Mengen übt es in seiner Eigenschaft als Chlorid im Bier eine bestimmte Geschmackswirkung aus. Es erhöht bekanntlich die Süßigkeit von Zuckerlösungen, und diese Geschmackswirkung kommt auch, wenn größere Mengen von Kochsalz im Wasser und somit auch im Bier enthalten sind, beim Bier zum Ausdruck. Da wo diese Geschmacksrichtung gerade beliebt ist, gibt man sogar stellenweise dem Brauwasser Kochsalz zu; eine wirkliche Verfeinerung des Biergeschmacks wird jedoch dadurch nicht erzielt.

Die Chloride des Calciums und Magnesiums spielen eine ähnliche Rolle wie die Sulfate dieser Elemente: sie verwandeln beim Kochen sekundäre Phosphorsäureverbindungen in primäre, erhöhen also die Acidität und liefern dabei Erdphosphate und Kaliumchlorid.

Manche Wässer enthalten auch in Spuren Ammoniak, salpetrige Säure und häufiger in etwas größerer, aber immer noch relativ geringer Menge Salpetersäure in Form von Salzen. Die beiden erstgenannten Verbindungen kommen fast immer nur in so geringen Spuren im Wasser vor, daß sie unter allen Umständen belanglos sind. Nur deutet ihre Anwesenheit auf eine stärkere Verunreinigung des Wassers durch Bakterien und eiweißartige organische Substanz hin; sie sind also gewissermaßen ein Indicator für organische Verunreinigungen im Wasser, die zwar auf das Brauen und den Bierwerdegang ohne Einfluß sind, in bezug auf die Haltbarkeit des Bieres aber doch eine Rolle spielen können.

Die Nitrate im Wasser sind zumeist ebenfalls belanglos; in größeren Mengen im Wasser enthalten, spielen sie dieselbe ungünstige Rolle wie die Wassersalze überhaupt, als Salz und Geschmacksverschlechterer.

Außer zum Brauen findet das Wasser in der Brauerei auch noch eine ausgedehnte Verwendung als Weichwasser, d. h. zum Weichen der Gerste vor der Vermälzung. An das Weichwasser sind nun erheblich andere Anforderungen zu stellen als an das Brauwasser. Der Einfluß der Wassersalze des Weichwassers auf Malz, Würze und Bier ist durchaus noch nicht sichergestellt. Früher beanstandete man ein Weichwasser, das Ammoniak und relativ viel organische Substanz enthielt, weil dieses Wasser die Schimmel- und Bakterienentwicklung im keimenden Grünmalz auf der Tenne begünstige. Heute, wo man mit antiseptischen Mitteln in der Weiche arbeitet (Kalkwasser, Chlorkalk, verdünnte Mineralsäure) ist auch bei stark infizierten und an organischen Stoffen reicheren Weichwässern die Entwicklung unwillkommener Organismen, insbesondere von Schimmel, im keimenden Getreide nicht mehr zu befürchten. Überdies ist die Gerste an sich überreich an Organismen

und das Weichwasser, nachdem es kurze Zeit über der Gerste gestanden hat, überreich an fäulnisfähiger organischer Substanz, so daß dagegen die Bakterien des Weichwassers und sein Gehalt an organischer Substanz ohnedies keine Rolle spielen dürften.

Eisen im Weichwasser, darin zumeist als saures kohlensaures Eisenoxydul enthalten, ist nicht erwünscht; es scheidet sich während des Weichens in Form von Eisenoxydhydrat aus, das sich auf dem Gerstenkorn ablagert und das Malz mißfarbig, glanzlos macht. Im eigenen Betrieb legt man darauf wenig Wert, beim Kaufmalze kann dieser Umstand aber eine Rolle spielen.

Über den Einfluß der Erdsalze im Weichwasser auf die Malz- und Bierbereitungsvorgänge herrscht noch Unklarheit und Meinungsverschiedenheit. WINDISCH (Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin) ist der Ansicht, daß das weichste Wasser das beste Weichwasser sei einmal weil es der Beschleunigung der Wasseraufnahme am wenigsten hinderlich sei und dann weil die Wassersalze, zumal in den Mengen, in denen sie in Durchschnittswässern vorkommen, ohne Einfluß seien auf den Mälzungs Vorgang, die Beschaffenheit des Malzes und des Bieres. Die Wirkung der Wassersalze kann sich bei unverletzten Gerstenkörnern nur auf die Spelze und das Pericarp erstrecken, nicht aber auf das Innere des Gerstenkornes, da nach den Feststellungen von ADRIAN J. BROWN (*W. Brauerei* 1910, 79) die das Gerstenkorn umschließende Samenhaut (Testa) nur halbdurchlässig ist, d. h. in das Korn nur reines Wasser, aber nicht die Wassersalze hineinläßt. Aus demselben Grund hält WINDISCH auch den Einwand, daß weiches Wasser den größeren Auslaageverlust bewirke und aus diesem Grunde ein härteres Weichwasser besser sei, für hinfällig, ganz abgesehen davon, daß die Konzentration der Salzlösungen, wie sie auch salzreichere Wasser repräsentieren, viel zu gering ist, um auf das Auslaagevermögen des Weichwassers bestimmend einzuwirken. Vergleichende Versuche dieses Autors haben denn auch bezüglich des Weichverlustes beim Arbeiten mit destillierten und harten Wässern keine Unterschiede nachgewiesen.

Eine andere Ansicht vertritt SEYFFERT (*Z. ges. Brauw.* 1907). Dieser vertritt die Anschauung, daß die verschiedenen Malz- bzw. Biertypen ihre entsprechenden Weichwassertypen verlangen, daß zur Herstellung von Malz für Pilsener Bier Weichwasser von ähnlicher Zusammensetzung, wie sie das Pilsener Wasser aufweist, und zur Herstellung von Malz für Münchener Bier ein Weichwasser vom Charakter des Münchener Wassers nötig sei. Wissenschaftlich bewiesen ist diese These nicht, sondern nur hergeleitet aus praktischen Erfahrungen, die allerdings nur in einem Betrieb gemacht sein sollen; bei der Vielgestaltigkeit des Brauereibetriebes verbietet sich eine Verallgemeinerung derselben. Für die Wirkung des „Münchener“ Wassers beim Weichen gibt SEYFFERT noch eine plausible Erklärung. Er sagt: das Wasser vom Typus des „Münchener“ Wassers löst infolge seiner Alkalität Stoffe säureartigen Charakters, Spelzengerbstoff und Spelzenharz, auf und entfernt sie, Stoffe, die dem Bier einen herben, scharfen unangenehmen Geschmack verleihen würden, der gerade beim Münchener Bier, das zart und süß schmecken soll, sehr unliebsam empfunden würde. Warum nun aber das Pilsener Malz mit Wasser vom Typus des Pilsener Wassers, also mit sehr weichem und fast carbonatfreiem Wasser hergestellt werden soll, bleibt eine offene und unbeantwortete Frage. Sind die genannten Spelzenstoffe Geschmackschädlinge, dann sind sie auch schädlich für das helle Bier, sogar für das bittere Pilsener Hopfenbier, und wenn das Carbonatwasser, weil es diese Stoffe entfernt, gut ist zur Herstellung von Münchener Malz für Münchener Bier, so wäre es auch das einzig richtige Weichwasser für Pilsener Malz.

Wäre der Carbonatgehalt der springende Punkt für die Güte des Weichwassers, dann wäre die Weichwasserfrage schon seit vielen Jahren gelöst; denn schon seit zwei Dezennien setzt man dem Weichwasser Kalk zu zur Verhütung von Schimmelbildung im Grünmalz auf der Tenne, arbeitet also mit einem Weichwasser, das noch viel stärker alkalisch ist, als das stärkste Carbonatwasser und das demgemäß auf die schlechten Spelzegeschmacksstoffe noch viel stärker lösend einwirkt als dieses. Nach SEYFFERT eignet sich Weichwasser vom Typus des „Münchener“ Wassers nicht zur Herstellung von Pilsener Malz. Seit Jahren sind aber Millionen von Zentnern Pilsener Malz mit gekalktem Weichwasser und aus diesem Malz vortreffliches Bier hergestellt worden. Die Forderung SEYFFERTS, daß das Wasser für Pilsener Malz Gips enthalten müsse, ist noch viel unerklärlicher; erstlich enthält das Pilsener Wasser tatsächlich nur Spuren dieses Salzes und zweitens ist eine Wirkung des Gipses auf das Innere des Malzkornes ausgeschlossen und eine Wirkung auf die Spelze nicht einleuchtend. Im übrigen gibt es nur höchst selten ein Wasser, das weniger Gips enthält als das Pilsener Wasser.

Jedenfalls ist das weichste und reinste Wasser auch das beste Wasser zum Weichen der Gerste, ganz gleich, welcher Malztypus erzeugt werden soll. Sollte die Nützlichkeit des Gipses eines Tages doch noch erwiesen werden, so ist eine Zufuhr dieses Salzes zum Wasser mühe- und kostenlos, und wer Wert darauf legt, die Gerstenspelze von Harzen und Gerbstoffen durch alkalisches Weichwasser zu befreien, kann diesen Zweck erreichen durch Kalken des Weichwassers, wie es bislang schon fast allenthalben seit Jahren aus Gründen der Desinfektion der Gerste geschehen ist.

Analysen einiger typischer Brauwässer.
(Die Bestandteile sind als g im hl angegeben.)

	Gesamt- rückstand	Glührück- stand	alk	Magnesia	Gesamt- härte	Bleibende Härte	Gebund. Kohlen- säure	Schwefel- säure	Chlor
MünchenerLeitungs- wasser	28,4	24,6	10,6	3,0	14,8	0,6	11,2	0,75	0,2
Pilsener Leitungs- wasser	6,9	6,0	1,3	0,5	2,0	0,0	1,65	0,8	0,5
Dortmunder(Union- brauerei)	111,0	92,0	36,7	3,8	41,3	24,5	13,2	24,1	10,7

Eine wesentlich andere Beurteilung als das eigentliche Brauwasser hat das Kesselspeisewasser und das zu Reinigungszwecken dienende Wasser, das nach dem Kochen und Abkühlen des Bieres mit diesem in Berührung kommt, zu erfahren.

Das Kesselspeisewasser soll möglichst weich, d. h. arm an Kesselstein- und Kesselschlamm bildnern sein (Gips, Calcium- und Magnesiumcarbonat). Harte Wässer werden zweckmäßig durch Behandlung mit entsprechenden Mengen von Soda, Natriumhydroxyd oder Kalk enthärtet.

Bei dem Wasser, das zu Reinigungszwecken dienen soll, spielt die chemische Zusammensetzung so gut wie gar keine Rolle; die Hauptbedingung, die man an dieses Wasser stellt, ist, daß es biologisch rein, d. h. frei sein soll von Organismen, die in Würze und Bier gedeihen. Über die Brauchbarkeit der Wässer zu Reinigungszwecken entscheidet die biologische Analyse. Vgl. auch Wasser.

2. Die Gerste.

Unter den Braumaterialien nimmt die Gerste die erste Stelle ein. In Deutschland darf auf Grund des Brausteuergesetzes das Lagerbier nur aus Gerstenmalz unter Ausschluß aller Rohfrucht und aller anderen gekeimten Getreidearten her-

gestellt werden. Man kann behaupten, daß die Gerste für die Bereitung unserer landläufigen Biere unerläßlich ist und durch keine andere Getreideart ersetzt werden kann.

Das Braugewerbe verbraucht außerordentlich große Gerstenmengen. Im Jahre 1912 wurden z. B. im deutschen Brausteuergebiet ca. 13 000 000 *dz* Gerste zu Malz und Bier verarbeitet, die zum größten Teil die deutsche Landwirtschaft geliefert hat. Doch ist an der Gerstenlieferung für deutsche Brauereien auch das Ausland, hauptsächlich Österreich-Ungarn, beteiligt.

An die Gerste als Brauware werden besondere Anforderungen gestellt; sie muß von feiner Qualität und von hoher Extraktergiebigkeit sein, d. h. einen möglichst hohen Gehalt an für die Würze und Bierbereitung nutzbar zu machenden Extraktstoffen besitzen.

Gute Braugerste wird dem Produzenten relativ recht hoch bezahlt, etwa 20 bis 30% höher als Futter-, Graupen- oder Mahlgerste. Deswegen hatte die Brauindustrie ein Recht, von der Landwirtschaft zu fordern, alles daran zu setzen, um der Brauerei eine edle, vollwertige Gerste zur Verfügung zu stellen. Das ist geschehen, und die Forderungen der Brauindustrie sind von der deutschen Landwirtschaft in weitgehendem Maße erfüllt worden.

Zum Brauen dient in Deutschland einstweilen ausschließlich die zweizeilige Sommergerste. Die Verarbeitung der früher reifen und früher vermälzbaren Wintergersten scheiterte bislang an dem größeren Spelzenreichtum und dem geringeren Extraktgehalt der Wintergersten.

Für die Qualität der Gerste ausschlaggebend, mehr als Art, Varietät und Sorte, sind die Verhältnisse, unter denen sie gezogen wurde: Klima, Boden, Düngung, Kultur- und Ernteweise.

In bezug auf das Klima bleibt die Kultur edler Braugerste im wesentlichen auf das gemäßigte Klima der mitteleuropäischen Länder beschränkt; durch jedes klimatische Extrem leidet ihre Qualität. Als Gersteböden gelten alle guten, nicht zu bindigen, nicht zu nassen oder zu trockenen und nicht zu kalkarmen, mittelschweren Bodenarten, wie: besserer lehmiger Sandboden, sandiger Lehm Boden, milder Lehm Boden, Mergel-, Kalk- und Tonboden. Für die Erzeugung feinsten Braugersten sind die als „geborene Gerstenböden“ bezeichneten tiefgründigen, milden, humosen Lehm Böden die geeignetsten. Schwere, starkbindige Böden sind häufig infolge ihres Wasserüberschusses und ihrer Neigung zur Bodenverkrustung für die Erzeugung von Qualitätsgersten weniger geeignet ebenso leichtere Böden mit zu geringer wasserhaltender Kraft, auf denen die Gerste bei mangelnden Niederschlägen schlecht schoßt, notreif wird und ein flaches und stärkearmes Korn liefert. Auf Moorböden, auf denen die für Brauzwecke unbrauchbare kleine vierzeilige Gerste als Futter- und Brenngerste mit Erfolg angebaut wird, ist die Kultur von Braugerste wegen des hohen Stickstoffgehaltes dieser Böden ausgeschlossen.

Die Düngung der Gerste, soweit diese zu Brauzwecken Verwendung finden soll, ist von außerordentlicher Wichtigkeit. Da der Hauptnährstoffbedarf der Gerste in die ersten Wochen ihrer Vegetation fällt und ihr Aneignungsvermögen für den schwer zugänglichen Nahrungswert des Bodens gering ist, so müssen ihr von vornherein reichliche Mengen an Nährstoffen in leicht aufnehmbarer Form zur Verfügung gestellt werden. Eine direkte Stallmistdüngung ist hiernach für Gerste nicht geeignet. Die Kalidüngung erfolgt am sichersten schon im Herbst durch Kainit, der nach neueren Versuchen nicht nur auf leichten, sondern auch auf besseren Böden den Vorzug vor dem 40%igen Kalisalz verdient. Nur bei später Anwendung im Frühjahr und auf schweren Böden, auf denen eine Verkrustung zu befürchten ist, kann es zweckmäßiger sein, das 40%ige Kalisalz zu verwenden. Da die Wirkung der Kalidüngung von einem ausreichenden Kalkgehalt des Bodens abhängt, ist auch hierfür durch Mergelung, Düngung mit Ätzkalk, Scheideschlamm oder kohlen saurem Kalk Sorge zu tragen. Für die Phosphorsäuredüngung der Gerste hat sich das Superphosphat allen übrigen Phosphorsäuredüngemitteln gegenüber am besten bewährt. Es wird bei der Saatvorbereitung des Ackers mit untergebracht. Bei der Stickstoffdüngung der Gerste ist große Vorsicht geboten, weil reichliche Stickstoffversorgung die Gerste eiweißreich und damit für Brauzwecke geringwertig macht. Diese nachteiligen Wirkungen lassen sich aber dadurch wesentlich einschränken, daß man alle außerhalb des Stickstoffs stehenden Wachstumsbedingungen möglichst günstig gestaltet, um die Gerste zur Verarbeitung großer Stickstoffmengen zu Erntesubstanz zu befähigen. Je günstiger diese sind, umso höher werden bei einer bestimmten Stickstoffmenge die Erträge ausfallen und umso eiweißärmer wird dementsprechend das Ernteprodukt sein. Von den Stickstoffdüngern wirkt der Chilesalpeter am schnellsten. Er ist daher besonders geeignet, die Jugendentwicklung der Gerste zu fördern, und wird zu diesem Zweck etwa 2–3 Wochen nach dem Aufgang als Kopfdüngung oder zur Hälfte bei der

Saat und zur Hälfte als Kopfdüngung gegeben. Soll der Stickstoffbedarf der Gerste zu einem erheblichen Teil durch direkte Düngung gedeckt werden, so ist es vorteilhafter, die langsam wirkenden Düngemittel, das schwefelsaure Ammoniak oder organische Stickstoffverbindungen, wie Guano oder Blutmehl, zu verwenden, die dann mit der Saat in den Acker zu bringen sind. Über die anzuwendenden Mengen von Dünger lassen sich bestimmte Vorschriften nicht geben. Die Stärke der Düngung richtet sich nach dem Düngerzustand des Bodens, nach der Düngung zur Vorfrucht und nach den Ernterträgen der Vorfrucht.

Von großem Einfluß auf die Beschaffenheit der Gerste ist die Witterung. Ausgesprochene Nässe verträgt die Gerste in keinem Entwicklungsstadium; eine gleichmäßige Verteilung der Niederschläge über die ganze Vegetationsperiode ist von hoher Wichtigkeit. Auch lang anhaltende Trockenperioden sind nachteilig, u. zw. umsomehr, je früher sie eintreten. Tritt während der Ausbildung der Körner große und anhaltende Trockenheit ein, so wird die Gerste notreif, sie wird stickstoffreich und ist dann eine schlechte Brauware. Tritt Nässe kurz vor der Ernte ein, so lagert die Gerste leicht und die Körner werden flach und dunkelfarbig. Trockene Sommer geben hellfarbige und harte, feuchte Sommer dunkle und weiche Gersten. Die Witterung vor der Ernte ist für die Qualität besonders wichtig. Fehlt es während der Reife des Korns an Wasser, so reift das Korn schlecht aus; die Gerste ist trotz schöner Farbe und trockener Beschaffenheit eine schlechte Brauware. WINDISCH bezeichnet diese Gersten als „unterreif“ (Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei 1905, 401). In den „unterreifen“ Gersten sind die Aufbauprozesse nicht bis zum Ende gediehen; die Gersten keimen schlecht und werden erst nach längerem Lagern besser in der Keimfähigkeit. Solche Gersten schwitzen leicht auf dem Lager infolge Ausscheidung von Wasser bei den sich noch abspielenden Nachreife- oder Kondensationsvorgängen, die sich unter Wasserabscheidung vollziehen.

In bezug auf das Stadium der Reife unterscheidet man zwischen Milch- oder Grünreife (die Körner sind noch weich oder milchig), zwischen Gelbreife, Vollreife und Totreife. Mit fortschreitender Reife nimmt die Güte der Gerste zu; man läßt es aber bis zur vollständigen Reife nicht kommen und mäht die Gerste schon in der vollen Gelbreife, weil sonst der Verlust durch Körnerausfall zu groß ist. Für die Qualität wäre es besser, wenn der Schnitt später erfolgte. Die gemähte Gerste wird, wenn sie trocken ist, am besten gleich eingefahren. Ist dies nicht möglich, so wird sie möglichst bald aufgebunden und in Puppen oder Garben aufgestellt, die zum Schutz gegen die Witterung mit einer Sturzgarbe bedeckt werden. Wird die auf dem Boden liegende Gerste beregnet, so wird sie leicht mißfarbig und bekommt bei anhaltender Feuchtigkeit „Auswuchs“, d. h. sie keimt aus. Die ausgekeimten Körner entwerten die Gerste in hohem Maße. Sie bekommen in der Weiche bei der Vermälzung leicht „Überweiche“, d. h. sie nehmen zu viel Wasser auf, keimen auf der Tenne nicht weiter, werden weich und schimmeln leicht. Beim Einfahren muß die Gerste vollkommen trocken sein; feucht in Scheunen eingefahrene Gersten werden mißfarbig, Stroh und Körner schimmeln; letztere nehmen einen dumpfigen Geruch an, und ihre Keimkraft kann ganz oder teilweise vernichtet werden. Man empfiehlt daher für Gegenden mit häufig schlechtem Erntewetter eigene Trockenapparate (HOFFMANN, *W. Brauerei* 1895, 501; 1896, 1277; 1899, 514; 1903, 356).

Nach der Ernte soll die Gerste erst längere Zeit im Stroh lagern, ehe sie gedroschen wird; feucht eingebrachte Gerste soll jedoch so bald als möglich ausgedroschen werden. Das Ausdreschen muß vorsichtig geschehen, am besten ist der Handdrusch, weil hierbei die Körner am wenigsten verletzt werden. Wird mit der Maschine gedroschen, so dürfen Trommel und Mantel der Dreschmaschine und der Entgranner nicht zu eng gestellt werden, weil sonst zu viel Körner zerschlagen, teilweise geschält, zu viel Spitzen abgeschlagen und sogar die Keimlinge verletzt werden, was umso eher der Fall sein wird, je trockener, feinspelziger und spröder die Gerste ist. Ein absichtliches Kurzdreschen („Koppen“), um der Gerste ein vollkörniges Aussehen zu geben und ihr Hektolitergewicht zu erhöhen ist ganz zu verwerfen.

Da der Ausputz an Bruch und Hinterkorn (kleinem Korn) für Brauzwecke wertlos ist und das Aussehen der Gerste beeinträchtigt, ist sorgfältiges Reinigen und Sortieren durch Windfege und Trieur dringend geboten. Der Ausputz läßt sich vorzüglich als Futter verwerten.

Auf dem Speicher muß die Gerste zunächst in dünnen Schichten aufgeschüttet und je nach ihrem Zustand mehr oder weniger oft umgeschaufelt werden. Dabei wird sie getrocknet und gelüftet. Feuchte Gerste aus nassen Jahrgängen, die manchmal einen Wassergehalt von 20% und noch darüber hat, ist nicht lagerfest; am besten wird sie vor dem Einlagern auf 12% Wasser heruntergetrocknet; andernfalls muß sie auf dem Boden sehr oft umgestochen werden „Unterreife“ Gerste, d. h. Gerste, die infolge vor der Reife einsetzender anhaltender Dürre nicht austrocknen konnte, reift auf dem Boden nach; sie schwitzt dabei stark, erhöht den Wassergehalt der Gerste und begünstigt das Verderben der Gerste. Deswegen muß auch die trocken und sehr trocken eingebrachte „unterreife“ Gerste fleißig auf dem Boden bearbeitet werden. Andernfalls wird die Gerste muffig und büßt ihre Keimfähigkeit ein.

Chemische Zusammensetzung des Gerstenkorns.

1. Die stickstofffreien organischen Verbindungen; unter diesen nehmen die Kohlenhydrate den ersten Platz ein. Das Stärkemehl, das für den Brauer wichtigste Kohlenhydrat, stellt die Hauptmenge der extraktliefernden Substanzen der Gerste und des Malzes dar. Die Gerste enthält 60–70% Stärke. Zucker enthält die Gerste in Form von Rohrzucker 0,5–2%; er ist in der Nähe des Keimlings aufgespeichert und dient als erste Kohlenhydratnahrung für den ins Leben tretenden Keimling. Invertzucker

kommt selten und nie in trockener, ausgereifter Gerste vor. Cellulose enthält die Gerste in der verschiedensten Form, als verholzte Cellulose, die die Hauptmenge der Spelze ausmacht, und als sog. parenchymatische Cellulose des Endosperms, die die Zellwandungen der stärkeführenden Zellen bildet. Diese Cellulose wird beim Keimen durch das Enzym Zytase gelöst oder doch weitgehend verändert. Ihr Verschwinden bewirkt beim Mälzen die sog. „Auflösung“.

Zu den stickstofffreien Bestandteilen der Gerste gehört auch das „Fett“; die Gerste enthält davon 2–3%. Es ist fast ganz in der Aleuronschicht und in den Zellen des Schildchens abgelagert. Es besteht aus freien Fettsäuren, Neutralfett, Lecithin und Cholesterin. Beim Mälzen wird es zum Teil oxydiert.

Ferner enthält die Gerste noch α - und β -Amylan, auch Gummi; erstere liefern bei der Hydrolyse mit Säure Dextrose, letzteres dagegen Galaktose und Xylose. Xylan ist in der Gerstenspelze enthalten; Lävotin wird von der Diastase nicht verändert und ist nicht gärfähig.

2. Die stickstoffhaltigen Bestandteile; zu diesen gehören die Eiweißstoffe und ihre Abbauprodukte, ferner nach heutiger Anschauung die Enzyme. Man faßt alle stickstoffhaltigen Körper der Gerste unter dem Namen „Eiweißstoffe“ zusammen und drückt diese zahlenmäßig aus durch Multiplikation des nach der KJELDAHLschen Methode bestimmten Stickstoffs mit 6,25. Der Eiweißgehalt der Gerste schwankt im allgemeinen zwischen 8 und 14%. Den größten Teil der „Eiweißstoffe“ der Gerste machen die eigentlichen, hochmolekularen, unlöslichen Eiweißstoffe aus, die in der Hauptsache zu der Gruppe der sog. Globuline gehören; genauer studiert ist darunter das Edestin. Auch die sog. Kleberproteine gehören hierher. Unter diesen ist das Hordein charakterisiert durch seine Löslichkeit in Alkohol. Auch ein Pflanzencasein enthält die Gerste.

Zu den in der Gerste vorkommenden abgebauten Eiweißstoffen gehören die Albumosen, die sich durch ein starkes Schaumbildungsvermögen auszeichnen, nicht koagulierbar und ein wichtiger Bestandteil des Bieres sind, ferner die sog. „Peptone“, die aber mit den Peptonen aus tierischem Eiweiß nicht identisch sind und auch die Biuretreaktion nicht geben. Ferner enthält die Gerste noch weiter abgebaute Eiweißstoffe, Amide und Aminosäuren: Asparagin, Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure u. a.

Von den in der Gerste vorkommenden Enzymen sind zu nennen: Diastase, die mit der Malzdiastase nicht identisch ist und nur das Vermögen besitzt, gelöste Stärke zu verzuckern, nicht aber Rohstärke zu lösen. Glucose, die Maltose in Dextrose spaltet; Invertase, die Rohrzucker invertiert, ist in trockener, ausgereifter Gerste nicht, wohl aber in feuchter, unreifer Gerste enthalten. Peptase kommt nicht regelmäßig in der Gerste vor, aber häufig. Beim Mälzen wird sie in größerer Menge gebildet; sie bewirkt den Eiweißabbau. Höchstwahrscheinlich ist in der Gerste ein Enzym enthalten, das die organischen Phosphorsäureverbindungen hydrolysiert: die Phytase.

3. Die Mineralstoffe der Gerste wechseln in ihrer Menge mit dem Boden, der Düngung, dem Klima, der Witterung; die Hauptmenge derselben machen Kali und Phosphorsäure aus; daneben finden sich noch Magnesia, Kalk, Schwefelsäure, Spuren Chlor und als Hauptbestandteil der Spelze die Kieselsäure.

Eigenschaften und Wertschätzung der Braugerste.

Früher war für die Beurteilung der Werteigenschaften der Gerste ausschließlich die „Handbonitierung“ nach rein äußerlichen Merkmalen maßgebend. Zu

dieser hat sich in neuerer Zeit noch die Beurteilung der Gerste auf Grund der mechanischen und chemischen Analyse hinzugesellt.

Für die „Handbonitierung“ kommt die Beurteilung folgender Eigenschaften der Gerste in Betracht:

1. Die Farbe der Gerste. Eine fehlerfreie, zur rechten Zeit geschnittene, trocken geerntete und auf dem Lager nicht verdorbene Gerste hat eine reine, weißlich-gelbe oder gelbe Farbe. Am beliebtesten sind Gersten von rein hellgelber Farbe. Ganz weiße Gersten sind weniger beliebt, sie sind oft hart und glasig. Unvollkommen ausgereifte Körner weisen eine grünliche Farbe auf. Diese Körner haben oft eine schwache Keimenergie. Dunkelgelbe, schmutzig-graugelbe oder bräunliche Gersten sind zumeist kurz vor der Ernte oder noch mehr nach dem Schneiden stark beregnet oder betaut worden oder hatten auf dem Felde „gelagert“. Sie sind meist sehr mehlig und haben oft, zumal bei nicht genügender Lagerung und geeigneter Behandlung auf dem Boden, eine schlechte Keimfähigkeit. Sie müssen stets auf Auswuchs untersucht und auf Keimfähigkeit geprüft werden. „Braunspitzige“ Gerste hat ebenfalls während der Reife und Ernte viel Regen bekommen und läßt oft im Geruch und in der Keimfähigkeit zu wünschen übrig. Die Braunspitzigkeit wird hervorgerufen durch den Pilz *Cladosporium herbarum* und diesem verwandte Pilze. Auch Fäulnis der Embryozellen nasser, schlecht aufbewahrter Gerste kann die Ursache der Braunspitzigkeit sein. Solche Körner werden in der Weiche leicht überweicht, keimen nicht, faulen und schimmeln auf der Tenne und verderben das Malz.

Gesunde, reinfarbige Gerste besitzt zumeist einen eigenartigen „Glanz“, gleich einer feinen Glasur. Dieser Glanz findet sich nur bei gut geernteten Gersten mit dünner Spelze und gutem Inhalt; er deutet auf eine „feine“ Beschaffenheit der Gerste hin. Graue, bläuliche, glanzlose Gersten sind niemals mild, sondern glasig; sie mälzen sich meist nicht so gut wie reingelbe, milde Gersten. Die graublauen Gersten mit eigentümlich „bleierner“ Färbung sind auch gewöhnlich stickstoffreicher.

Man soll die Farbe der Gerste bei der Beurteilung wohl berücksichtigen, aber nicht zu einem ausschlaggebenden Bewertungsfaktor machen. Besonders soll man sich nicht von der weißen Farbe bestechen lassen. Weiße Gersten keimen oft schlechter und geben ein schlechteres Malz als Gersten, die in der Farbe weniger fein sind.

2. Der Geruch der Gerste. Gut geerntete und gut gelagerte Gerste riecht rein strohartig. Stark beregnete und in feuchtem Zustand schlecht gelagerte Gerste nimmt leicht einen schlechten, dumpfigen, muffigen Geruch an. Muffige Gersten keimen oft schlecht und sind fast immer unfein in der Farbe. Sie werden vom Brauer meistens beanstandet. Auf der Tenne neigt das Grünmalz aus solcher Gerste zur Schimmelbildung, besonders schimmeln die nicht keimenden Körner. In der Weiche läßt sich schlecht riechende Gerste durch Behandeln mit Kalkwasser wesentlich verbessern.

3. Die Beschaffenheit der Spelzen. Gute Braugerste soll eine dünne Spelze besitzen. Die Dünnspeizigkeit beweist, daß die Gerste unter günstigen Bedingungen gewachsen ist, und verbürgt geringen Eiweiß- und hohen Extraktgehalt. Flache, leichte Gersten haben stets einen relativ hohen Spelzengehalt. Auf schwerem und an Stickstoff reichem Boden und unter feuchtem Klima gewachsene Gersten sind meistens dickspelzig. Auf den Geschmack des Bieres ist der Spelzengehalt der Gerste von keinem wesentlichen Einfluß. Die Spelzen sollen unverletzt sein. Feinspelzige und trocken geerntete, also sprödere Gersten erleiden beim unvorsichtigen Dreschen leicht Verletzungen, die sich nicht nur auf die Spelzen, sondern auch auf das darunter liegende Endosperm erstrecken. Ist der Keimling verletzt, so keimt die Gerste nicht; reichen die Verletzungen bis in die Mehlkörper, so schimmeln diese Körner auf der Tenne, was noch besonders dadurch begünstigt wird, daß sie in der Weiche schneller und mehr Wasser aufnehmen als unverletzte Körner. Solche Gersten wachsen auf der Tenne „hitzig“ und führen bei großem Mälzungsschwand zu mangelhaftem Malz.

4. Form und Größe der Gerstenkörner. Die Gerste soll möglichst großkörnig und möglichst gleichmäßig im Korn sein. Großkörnige, eiweißarme Gersten sind stets spelzenarm und extraktreich. Durch Abschlagen der Spitzen („Koppen“) beim Dreschen kann der Gerste künstlich ein vollkörniges Aussehen verliehen werden, doch führt dies meistens zu einer Beschädigung der Körner und ist infolgedessen unzulässig.

5. Der „Griff“ der Gerste. Wenn man in einen Gerstenhaufen greift, so wird, je nach der Beschaffenheit der Gerste, ein verschiedenes Gefühl erzeugt. Bei geübter Hand bildet man sich dabei ein Urteil über die Beschaffenheit der Spelze, Gewicht, Korngröße und Feuchtigkeitsgehalt der Gerste.

6. Die Reinheit der Gerste. Die Gerste soll frei sein von Verunreinigungen, Unkrautsamen und halben Körnern. Die Verunreinigungen erhöhen den Preis der Malzgerste, die halben Körner neigen zur Schimmelbildung.

7. Das Tausendkorngewicht der Gerste. Das absolute Gewicht der Gerste hängt ab von der Größe und Dichte des Kornes. Letztere schwankt mit der chemischen Zusammensetzung und physikalischen Beschaffenheit des Kornes zwischen 1,2–1,4. Glasige Gerste hat unter sonst gleichen Verhältnissen eine größere Dichte als mehlig, dünnspeizige und trockene eine größere als grobspeizige und feuchte Gerste. Das absolute Gewicht bestimmt man als Tausendkorngewicht und rechnet dieses auf Trockensubstanz um. Das Tausendkorngewicht unserer Braugersten beträgt im Durchschnitt über 40 g. Es spielt für die Beurteilung der Gerste als Brauware und die Preisbemessung, besonders im HAASEschen Gerstenbonitierungssystem, eine große Rolle. Das Tausendkorngewicht steht bei Gersten mit niedrigem und mittlerem Eiweißgehalt in direkter Beziehung zur Sortierung und zum Extraktgehalt der Gerste. Je höher das Tausendkorngewicht der Gerste ist, umso höher ist ihr Gehalt an erster und zweiter Sorte, sog. „guter Gerste“, umso höher ist ihr Extraktgehalt, umso extraktreicher ist somit das daraus hergestellte Malz. Nachstehend ein Beispiel aus der Praxis.

Tausendkorn- gewicht Trocken- substanz	Wassergehalt %	S o r t i e r u n g				Extrakt in der Trockensubstanz %
		I %	II %	III %	IV (Ausputz) %	
31,4	15,0	1,1	4,1	76,3	18,5	75,4
43,2	16,5	35,4	52,2	10,6	1,8	78,1
49,0	16,8	61,8	27,7	8,3	2,2	79,2

8. Die Beschaffenheit des Mehlkörpers. Der Mehlkörper der Gerste kann mehlig, halbglasig oder ganzglasig sein. Ganz mehliges Gerste ist selten, ist sie sonst von tadelloser Güte, so stellt sie die beste Brauware dar. Oft jedoch verdankt die Gerste ihre Mehligkeit (Milde) der feuchten Witterung während der Reife und Ernte. Ausgewachsene Gerste ist stets mehlig. Mehliges Gersten sind daher auf Auswuchs und Geruch besonders zu prüfen. In den meisten Gersten finden sich in höherem oder niederem Prozentsatz harte, glasige oder halbglasige Körner. Es gibt Gersten, die kein einziges mehliges Korn enthalten und doch ausgezeichnete Brauware sind; andererseits kann aber auch die Glasigkeit ein Anzeichen sein für schlechte Beschaffenheit der Gerste. Die Glasigkeit kann verschiedene Ursachen haben, nach denen man zwischen gutartiger und schädlicher Glasigkeit unterscheidet. Die gutartig glasige Gerste, die bei sehr trockener Witterung während der Reife und Ernte entsteht, läßt sich auf der Tenne leicht zu gut gelöstem Malz verarbeiten; die schädliche Glasigkeit dagegen führt zu mangelhaft gelöstem Malz, das sich im Sudhaus schlecht verarbeitet und geringe Ausbeute liefert. Derartige Gersten haben zumeist einen hohen Stickstoffgehalt; sie besitzen kleine und dichtgelagerte Zellen mit sehr widerstandsfähigen Zellwänden; sie lassen auf ungünstige Wachstums- und Ernährungsbedingungen schließen. Schneidet man die Gerste in Schneideapparaten (Farinatom von GROBECKER) durch, so ist die Schnittfläche bei gutartiger Glasigkeit gelblich, bei schädlicher Glasigkeit dunkelgrau-bläulich. Besser ist es, die Gerste der Länge nach zu durchschneiden (Gerstenkornprüfer von KICKELHAYN, *Z. ges. Brauw.* 1900, 615).

Da die „Milde des Kornes“ ein mitbestimmender Wertfaktor bei der Beurteilung der Gerste ist, so muß man feststellen, ob die Glasigkeit eine gutartige oder schädliche ist. Man weicht die Gerste 24 Stunden in Wasser von 15° ein und trocknet sie dann langsam. Die gutartig glasigen Körner sind dann nach dem Trocknen mehlig, die schädlich glasigen bleiben hart. Zur zahlenmäßigen Festlegung des „Mehligkeitskoeffizienten“ bewertet BROWN (*W. Brauerei*, 1904, 582) jedes mehliges Korn mit 100, jedes halbglasige mit 50 und jedes ganzglasige mit 1, teilt die Summe dieser Wertigkeiten durch 100 und nennt die auf diese Weise erhaltene Zahl „Mehligkeitskoeffizient“. Hat beispielsweise eine Gerste nach dem Weichen und Trocknen 40% mehliges, 30% halbglasige und 30% ganzglasige Körner, so ist der Mehligkeitskoeffizient $M = \frac{40 \cdot 100 + 30 \cdot 50 + 30 \cdot 1}{100} = 55,3$.

Den gutartig glasigen Körnern fehlt es an der richtigen Reife, der physiologischen Reife. Die Ausbildung des Embryos ist meist früher beendet als die des Endosperms. BROWN und ESCOMBE (*Transactions of the Guinness Research Laboratory* 1903) fanden, daß nach Beendigung der Stärke-

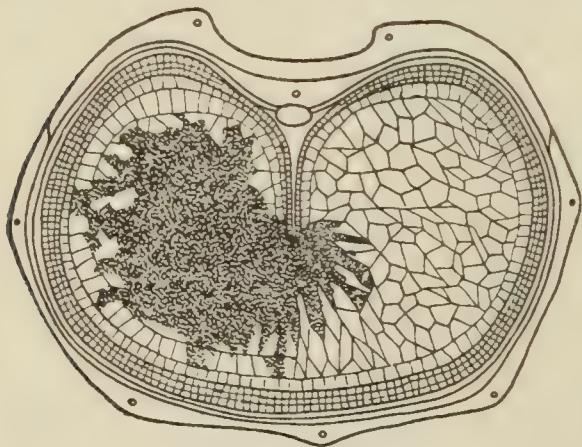


Abb. 209.

Kombiniertes Diagramm, welches den Beginn (Schattierung in der linken Hälfte an der einschneidenden Falte) und den Fortschritt der Mehligkeit (rechte Hälfte) im Endosperm einer glasigen Gerste nach dem Weichen darstellt. (Aus den *Transactions of the Guinness Research Laboratory* 1913.)

jedes Stärkekorn wie in einer Tasche, und auch der Zellinhalt liegt in der Zelle wie der Nußkern in der Nußschale, also getrennt durch eine Luftschicht. Im mehligem Korn erscheint ferner an der Stelle der Mittellamelle ein feiner schwarzer Streifen, der Luft ist. Die Mittellamelle ist jedenfalls beim Eintrocknen gerissen, da sie am wenigsten widerstandsfähig ist. Das mehliges Aussehen des Endosperms rührt also von Zwischenräumen um den Inhalt wie zwischen den Zellwänden selbst her. Zellen, die

bildung im Korn die Zellkerne der Endospermzellen eine starke Deformation ihrer Struktur erleiden, die anscheinend das Ende der Lebensäußerungen der Zellen bezeichnen. Es hat sich herausgestellt, daß eine bestimmte Beziehung zwischen dieser Degeneration der Zellkerne und der Mehligkeit des Endosperms besteht, die BEAVEN als Kriterium der Reife des Kornes ansieht. Nicht jedes Korn, das mehlig erscheint, braucht deswegen schon reif zu sein. Die künstliche Reife, die man durch Weichen und Trocknen der Gerste herbeiführt, bringt zwar Mehligkeit, aber keine richtige Reife im physiologischen Sinne, indem die senile Degeneration der Zellkerne dabei keine weiteren Fortschritte gemacht hat. Nebenstehendes kombiniertes Diagramm (nach Brauereilexikon) zeigt den Beginn (Schattierung in der linken Hälfte an der einschneidenden Falte) und den Fortschritt der Mehligkeit (rechte Hälfte) im Endosperm einer glasigen Gerste nach dem Weichen.

Mit Hilfe der Zellkernprobe ist man imstande, genau zu sagen, ob ein Korn auf natürlichem oder künstlichem Wege zu seiner Mehligkeit gekommen ist.

Im glasigen Korn wird die Spannung des den Inhalt zusammendrückenden Gewebes aufgehoben, wenn man dünne Schnitte macht; diese erscheinen dann mehlig. Im Schnitt im mehligem Korn liegt

mehr Plasma enthalten, also eiweißreicher sind, werden ihre Kontinuität besser erhalten, als solche mit viel Stärke; erstere Gersten sind glasig, letztere mehlig.

Die physiologisch reife mehligte Gerste ist die beste Braugerste; doch ist die künstlich mehlig werdende Gerste auch immer noch eine gute Brauware.

Die Keimfähigkeit und Keimenergie der Gerste. Die chemischen Vorgänge, die sich im Gerstenkorn auf der Tenne abspielen und zur sog. „Auflösung“ führen, die das Malz charakterisiert, werden eingeleitet und fortgeführt durch die Keimung. Bei der Keimung entwickeln sich die Enzyme, die alle die Umwandlungen durchführen, die bei der Überführung von Gerste in Malz zu beobachten sind. Ohne Keimung keine Auflösung, keine Umwandlung von Gerste in Malz. Die Keimfähigkeit ist daher von großer Bedeutung, und mit Recht wird daher eine ausreichende Keimfähigkeit zur Bedingung gemacht.

Unter Keimfähigkeit versteht man den Prozentsatz an überhaupt keimungsfähigen Körnern; unter Keimungsenergie den Prozentsatz der in den ersten drei Keimungstagen gekeimten Körner. Eine in jeder Beziehung gute Braugerste keimt bis zu 100%. Gewöhnlich verlangt man von einer Braugerste eine Keimfähigkeit von mindestens 95%. Doch lassen sich auch Gersten mit geringer Keimfähigkeit noch mit Erfolg zu Malz verarbeiten, besonders wenn daraus Biere hergestellt werden sollen, die ein Malz mit etwas knapper Auflösung verlangen, z. B. böhmische Biere oder norddeutsche Lagerbiere. Malz für Münchener und Dortmunder Biere verlangen jedoch Gersten mit tadelloser Keimfähigkeit.

Die Gerste kann ihre Keimfähigkeit verloren haben durch ungünstige Witterungseinflüsse während der Reife und Ernte, besonders wenn sie auf dem Schnitt andauernd regnet wird. Wird die Gerste feucht eingefahren und im Stroh schlecht gelagert, so kann sie an ihrer Keimfähigkeit weitgehend Schaden leiden. Bekommt die Gerste auf dem Feld „Auswuchs“, so büßt sie an Keimfähigkeit ein, da die ausgewachsenen Körner zumeist auf der Tenne nicht reifen können. Gersten mit Auswuchs und vielen nicht keimenden Körnern weichen ungleich; sie nehmen schneller und mehr Wasser auf als die normalen Körner und bekommen infolgedessen „Überweiche“. Diejenigen Körner, die ihr Wachstum nicht ganz eingestellt haben, treiben auf der Tenne sehr geil den Blattkeim vor, der aus dem Korn herauswächst und die sog. „Husaren“ bildet. Schlecht keimende, mit Auswuchs behaftete Gerste ist nach den Prinzipien der Luftwasserweiche zu weichen unter Verwendung von Kalk oder Säure im Weichwasser als Desinfektionsmittel und ist vor allem nur schwach zu weichen.

Es gibt aber auch Gersten, die von Hause aus eine gute Keimfähigkeit besaßen, diese aber durch ungeeignete Behandlung auf dem Boden zum Teil verloren haben.

Frisch geerntete Gerste keimt zumeist nicht gut; nur in Ausnahmejahrgängen hat die Gerste gleich nach der Ernte ihre volle Keimkraft; sie bedarf zu einer guten Keimfähigkeit erst noch der „Nachreife“ durch Lagerung, die man durch geeignete Behandlung der Gerste auf dem Boden (Um-schaueln, Lüften) wirksam zu unterstützen hat. Schneller vollzieht sich die „Nachreife“ der Gerste durch künstliches Trocknen derselben entweder im Halm oder im Korn, entweder auf der Darre oder in besonderen Trockenapparaten, bei niedriger Temperatur und starkem Luftzug. Nach dem Trocknen muß die Gerste oft noch kurze Zeit gelagert werden, ehe sie vermälzt wird. Getrocknete Gerste erhält sich sehr lange ohne weitere Bearbeitung bei Luftabschluß und Trockenheit ihre ursprüngliche Keimfähigkeit.

Die Verbesserung der Keimfähigkeit der Gerste durch Trocknen beruht nach Untersuchungen von W. WINDISCH, *W. Brauerei* 1905, 89) nicht auf Veränderungen, die sich im eigentlichen Gerstenkorn, dem Endosperm, abspielen, sondern in solchen, die in den Keimanlagen vor sich gehen. Löst man von schlecht keimender Gerste die Keimanlage los, trocknet diese und vereinigt sie dann wieder mit dem ungetrockneten Endosperm, so keimt sie, während ein nicht getrockneter Keimling auch auf dem getrockneten Endosperm nicht keimt. Es ist die Annahme berechtigt, daß beim Trocknen die Zellwände des Keimlings, die noch nicht vollständig kondensiert und für Nährstoffe permeabel sind, sich noch weiter kondensieren und infolgedessen für die Nährstoffe aus dem Endosperm erst durchlässig werden und so die Ernährung und das Wachstum des Keimlings gewährleisten.

Anhaltende Feuchtigkeit vernichtet oft das Leben des Keimlings überhaupt. Solche Keimlinge haben dann keine wachsgelbe, sondern eine schmutziggraue Farbe. Die mangelhafte Keimfähigkeit oder das Unvermögen mancher Körner, zu keimen, kann aber auch verursacht sein durch den auf feuchter Gerste entwickelten Pilzschleim, der die Poren verstopft und die Luft abhält, das Korn also erstickt. Behandeln der Gerste mit Alkohol und Äther, die den Pilzschleim austrocknen, und nachheriges Reiben der Körner macht die Körner dann keimfähig. Kalkwasser löst den Pilzschleim auf, und die wesentliche Verbesserung feuchter, schlecht keimender Gerste durch ihre Behandlung in der Weiche mit Kalkwasser fände damit zum Teil ihre Erklärung. Auch kräftiges Putzen der Gerste verbessert oft ihre Keimkraft. Das kann begründet sein in der mechanischen Entfernung des luftabsperrenden Pilzschleims, nach MORITZ auch in der Entfernung des auf der Gerstenspelze sitzenden Waxes, das ebenfalls die Poren verstopft und die Wasseraufnahme hindert.

Eigentlich noch wichtiger als ein sehr hoher Prozentsatz keimender Körner, also die Keimfähigkeit, ist die Keimenergie, die die Gleichmäßigkeit der Keimung bedingt. Bei einer guten Gerste müssen die überhaupt keimfähigen Körner innerhalb der ersten drei Tage zum Auskeimen gekommen sein; den Prozentsatz innerhalb dieser Zeit ausgekeimter Körner nennt man Keimenergie. Eine gute Keimenergie deckt sich also immer mit einer guten Keimfähigkeit und gewährleistet ein in bezug auf gleichmäßige Auflösung und Beschaffenheit einwandfreies Malz. Gersten mit 100% Keimfähigkeit können in bezug auf die Keimenergie, d. h. die Gleichmäßigkeit der Keimung, erheblich zu wünschen übrig lassen. Eine Gerste mit 10–15% nicht keimfähiger Körner („Ausbleibern“) ist unter Umständen erheblich besser als eine Gerste mit 100% keimfähiger Körner, in denen aber 30% erst nach dem dritten Tag mit dem Keimen einsetzen.

Über Sommer gelagerte Gerste verliert meistens etwas in der Keimfähigkeit und verschlechtert auch ihre Keimenergie. Sie soll keineswegs mit frischer vermisch werden. Mehliges Gersten mit viel Lufträumen verlieren anscheinend die Keimfähigkeit früher; Art und Beschaffenheit der Eiweißstoffe und die Dicke der Oberschichten sollen hierbei eine Rolle spielen (J. F. HOFFMANN, Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin 1904).

Gerste von verschiedenem Reifegrad besitzt nicht gleiche Keimungsenergie, u. zw. nimmt diese mit der Reife zu (E. KRAUS, *Z. ges. Brauw.* 1892, 50; TH. REMY, *W. Brauerei* 1897, 193; BROWN u. MORRIS, *Soc.* 1890, 459). Auch unter verschiedenen Verhältnissen gewachsene Gerste keimt ungleich. Ungleich gereifte Gersten und Gersten verschiedener Herkunft sollen nicht miteinander vermischt werden.

Die Keimfähigkeit wird durch die Keimprobe festgestellt. Man entnimmt entweder auf der Tenne dem keimenden Gerstenhaufen eine größere Anzahl Körner, zählt sie aus und bestimmt darin die nicht gekeimten Körner in Prozenten, oder man bedient sich im Laboratorium eines Keimapparates, deren es mehrere gibt; am zweckmäßigsten und bequemsten benutzt man den SCHÖNFELDSchen Keimtrichter, der gute Ergebnisse liefert und leicht zu handhaben ist (s. Abb. 214, Bd. I, 651).

Die Beurteilung der Gerste nach äußeren Merkmalen war früher allgemein üblich. Hierin ist nun seit etwa einem Jahrzehnt eine durchgreifende Veränderung eingetreten. War man früher der durch praktische Erfahrungen gewonnenen Ansicht, daß äußere Merkmale in Gemeinschaft mit Mehlkörperbeschaffenheit ein gutes Urteil über Qualität, innere Beschaffenheit und gute Verarbeitungsfähigkeit zulassen, so hatten andererseits mannigfache Veränderungen im Braugerstenbau diese Meinung wankend gemacht. Man baut weniger wetterempfindliche, dabei geeignetere, feinspelzigere Gersten an; bei ihrer geschickteren Behandlung während und nach der Ernte, bei der gesteigerten Verwendung ausländischer Gersten, kurz, wo sonst Farbe, Hülsen- und Mehlkörperbeschaffenheit einen sicheren Schluß versprochen, versagten diese Merkmale jetzt vielfach. Dann war es auch nicht abzustreiten, daß bei der ursprünglichen Bonitierungsart insbesondere Farbe, Milde, Kornform u. s. w. eine zu große Bedeutung erhielten, die mehr einem Liebhaberwert der Gerste Rechnung trugen als dem tatsächlichen Gebrauchswert.

Der Hauptgrund für den großen Wandel in den Anschauungen war in der Hauptsache in den Gesichtspunkten rein wirtschaftlicher Natur zu suchen. Die Gerstenpreise stiegen erheblich und die Malzsteuer stieg ums fünffache. Diesen Verlusten konnte nur begegnet werden durch den Anbau und die Verarbeitung extraktreicher Gersten, die zu extraktreichen Malzen führten. Der Regulator für die Extraktausbeute ist der Eiweißgehalt der Gerste. Die Stärke ist der Hauptextraktlieferant in der Gerste und im Malz; sie wird fast quantitativ als Extrakt beim Maischen gewonnen, das Eiweiß dagegen nur zu etwa einem Drittel, während zwei Drittel mit den Trebern unausgenutzt die Brauerei verlassen. Stärke und Eiweiß sind die komplementären Bestandteile des Gerstenkorns: eiweißreiche Gersten sind stärkearme Gersten und liefern daher extraktarme Malze; eiweißarme Gersten sind stärkereich und liefern extraktreiche Malze. Dieses Gesetz wurde zuerst von Brauereibesitzer HAASE in Breslau aufgestellt. Bei gleichem Tausendkorngewicht von etwa 38–40 g und gleicher Sortierung, d. h. Korngröße, liefert Gerste mit

Eiweißgehalt in der Trockensubstanz	Extrakt in der Trockensubstanz
von 9–10 %	79–78 %
„ 10–11 %	78–77 %
„ 11–12 %	77–76 %
„ 12–13 %	76–75 %

Diese Gesetzmäßigkeit stellt sich allerdings nur bei sortenreinen, guternährten Gersten ein, deren Anbau allenthalben angestrebt wird. Die Eiweißbestimmung läßt sich als Massenanalyse sehr zuverlässig und schnell durchführen. Die Stärke bestimmte man früher nicht, sondern man beschränkte sich auf die Feststellung des Tausendkorngewichts und die Sortierung, indem man der Ansicht war, daß eine Gerste umso stärkereicher ist, je vollbauchiger sie ist, d. h. eine je größere Anzahl großer Körner sie enthält, und daß bei vollbauchigen Gersten auf die Gewichtseinheit eine geringere Anzahl Körner bzw. ein geringerer Anteil an Spelzen und Keimlingen geht, was naturgemäß eine Erhöhung der Stärke zur Folge hat.

Das Tausendkorngewicht läßt sich schnell mit Zählapparaten feststellen; die Korngröße und Gleichmäßigkeit durch Ausschütteln auf Schüttelsieben mit verschiedener Maschenweite (2,8, 2,5 und 2,2 mm). Die Ansprüche an die Körnung und den Eiweißgehalt reguliert die Qualität der jeweiligen Ernteprodukte; sie müssen ev. von Jahr zu Jahr verschoben und neu festgesetzt werden.

Später beschränkte man sich nicht mehr auf die indirekte Bestimmung bzw. Beurteilung des Stärkegehaltes der Gerste, sondern bestimmte diese direkt. Diese Bestimmung konnte sich jedoch bisher nicht recht durchsetzen; vielmehr laufen jetzt die Bestrebungen darauf hinaus, den Extraktgehalt der Gerste direkt zu ermitteln. Sie bilden eine wertvolle Ergänzung des HAASEschen Systems, das sich auf die Bestimmung des Eiweißgehalts, der Sortierung und des Tausendkorngewichts beschränkt.

Gerstenausstellungen mit Preisbewerb, die früher von landwirtschaftlichen Korporationen, von Brauerei- und Mälzereivereinen, seit 1894 in größerem Umfang als „Deutsche Gerstenausstellungen“ von der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin, unterstützt von der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft, alljährlich abgehalten werden, führten zur Aufstellung eines Gerstenbonitierungsverfahrens nach dem Punktsystem, derart, daß für die einzelnen vorgesehenen Bewertungsmomente eine nach oben und unten festgesetzte Anzahl von Punkten verliehen werden kann; die Summe der Punktzahlen ergibt dann einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Qualitätsstufe der betreffenden Gerstenprobe.

Dem „Berliner Bonitierungssystem“ liegen folgende Momente zugrunde.

A. Beurteilungseigenschaften.

1. Eiweißgehalt, 2. Schwere des Korns, 3. Gleichmäßigkeit, 4. Spelzenfeinheit, 5. Farbe, 6. Verunreinigungen in der Gerste, 7. Verletzte Körner, 8. Auswuchs, 9. Schlechter Geruch, 10. Zu hoher Wassergehalt.

B. Bewertung.

Für die Bewertung des Eiweißgehaltes ist der Eiweißgehalt in der Trockensubstanz, für die Bewertung der Schwere das Tausendkörnergewicht in der Trockensubstanz maßgebend. Die Bewertung erfolgt durch Erteilung von 1 bzw. 2 Punkten (schlecht) bis 18 Punkten (hochfein) nach den untenstehend angegebenen Bewertungsskalen.

Die Bewertung der Gleichmäßigkeit, der Spelzenfeinheit und der Farbe findet durch Handbonitierung statt. Bei der Bewertung der Gleichmäßigkeit sind die Ergebnisse der Sortierung mit dem STEINECKERSchen Schüttelsiebe und die Kornform zu berücksichtigen (s. Bewertungsskala).

Die Zahl der Wertpunkte beträgt für Spelzenfeinheit 1 (schlecht) bis 9 (hochfein) Punkte, für Farbe 1 (schlecht) bis 5 (hochfein) Punkte.

Gersten, welche die wertvermindernden Eigenschaften 6–10 aufweisen, werden je nach der Stärke des Auftretens dieser Eigenschaften durch Abzüge einer bestimmten Anzahl von Punkten von ihrer sonstigen Bewertungssumme gestraft.

Die Abzüge betragen für das Vorkommen von Verunreinigungen in der Gerste (hierzu sind auch Gerstenkörner von abweichendem Typus, Nutansformen in Erekturgerste und umgekehrt, ebenso auch halbe Körner zu rechnen), von druschverletzten Körnern, von Auswuchs und schlechtem Geruch 2–18 Punkte.

Für zu hohen Wassergehalt betragen die Abzüge bei einem Gehalt von 15–16% = 1 Punkt bei 16–17% = 2, bei 17–18% = 3 und bei über 18% = 5 Punkte.

1 Bewertung des Eiweißgehalts

Eiweißgehalt in Trockensubstanz	Bewertung
über 14,0% =	1 Punkt
13,1–14,0% =	3 Punkte
12,6–13,0% =	5 „
12,1–12,5% =	7 „
11,6–12,0% =	10 „
11,1–11,5% =	12 „
10,6–11,0% =	14 „
10,1–10,5% =	16 „
9,5–10,0% =	17 „
unter 9,5% =	18 „

2. Bewertung der Schwere des Korns:

Tausendkörnergewicht in Trockensubstanz	Bewertung
unter 33 g =	2 Punkte
über 33–34 „ =	4 „
„ 34–35 „ =	6 „
„ 35–36 „ =	8 „
„ 36–37 „ =	10 „
„ 37–38 „ =	12 „
„ 38–39 „ =	14 „
„ 39–40 „ =	16 „
über 40 „ =	18 „

3. Bewertung der Gleichmäßigkeit:

Betrag der Summe der Sortierung I + II oder II + III	Bewertung
unter 50% =	2 Punkte
über 50–60% =	4 „
„ 60–70% =	6 „
„ 70–75% =	8 „
„ 75–80% =	10 „
„ 80–85% =	12 „
„ 85–90% =	14 „
„ 90–95% =	16 „
über 95% =	18 „

Der Einkauf der Braugerste geschieht auf Grund subjektiver Prüfung äußerer Merkmale oder auf Grund mechanischer und chemischer Untersuchung bzw. unter Berücksichtigung beider Methoden. Beim direkten Ankauf auf den Gütern oder Märkten kommt meist allein die subjektive Beurteilung und Prüfung in Betracht, da es sich hier um rasche Geschäftsabschlüsse handelt und diese nur nach fachmännischer Beurteilung der Ware gemacht werden können. Bei Angeboten durch den Landwirt oder Händler wird heutzutage zumeist, wenigstens in den mittleren und größeren Brauereien, nach mechanischer und chemischer Prüfung gekauft. Beim Kauf verlangt der Käufer Garantien für die Werteigenschaften der Gerste, die in bestimmten Lieferungsverträgen (s. DELBRÜCK, Brauerei-Lexikon, I. Aufl., S. 400, Gerstenlieferungsvertrag) niedergelegt sind, in denen auch die Normen für den Fall der Abweichung festgesetzt sind.

3. Der Hopfen.

Der Hopfen gehört zu der Familie der Nesselgewächse (Urticeen). Für die Brauerei kommt von den verschiedenen Arten nur der sog. europäische Hopfen (*Humulus Lupulus* L.) in Betracht, der in Europa, Mittelasien und Amerika wild wächst und für die Zwecke der Brauerei kultiviert wird. Er gedeiht am besten bei zusagendem Klima im feuchten, kalkhaltigen Boden oder im Lehm Boden mit Mergel als Untergrund. Die Hopfenpflanze ist eine Staude; die unterirdischen Teile, der Wurzelstock (Rhizom) und die Wurzeln sind ausdauernd; die jährlich sich aus dem Wurzelstock entwickelnden oberirdischen Triebe (die Reben) sterben im Herbst ab. Aus dem Wurzelstock entwickeln sich bis zu 40 Reben, die aber mit den überzähligen Knospenanlagen bis auf 2–5 abgeschnitten werden. Diese abgeschnittenen Stücke nennt man „Fechser“ sie können als Setzlinge zur Vermehrung der Pflanzen

verwendet werden. Die Hopfenwurzeln senken sich bis zu 2 m tief in die Erde; deswegen und weil der Wurzelstock sich weit verzweigt, bedarf der Hopfengarten einer tiefeingreifenden Bearbeitung. Die Hopfenreben werden 5–8 m lang und bedürfen, um sich regelmäßig zu entfalten, der Stützen, an denen sie sich emporwinden. Man besetzt daher die Hopfengärten mit 5–8 m hohen Stangen oder man errichtet Drahtanlagen, die aus einem weiten Gitter von zwischen hohen Pfählen gespannten Drähten bestehen.

Die Blüten des Hopfens sind eingeschlechtig, die Pflanzen zweihäusig, d. h. die männlichen und weiblichen Blüten sind auf verschiedene Individuen verteilt. Der Hopfen im Sinne des Brauers besteht aus den reifen Fruchtständen der weiblichen Blüte der Hopfenpflanze; sie bildet den Hopfenzapfen, botanisch unzutreffend auch Hopfendolde genannt, die zur Bierbereitung Verwendung findet (Abb. 210). Die Achse des Hopfens bildet die völlig behaarte Spindel, die knieförmig oder wellenförmig hin- und hergebogen ist und eine Reihe von Gliedern bildet. An der

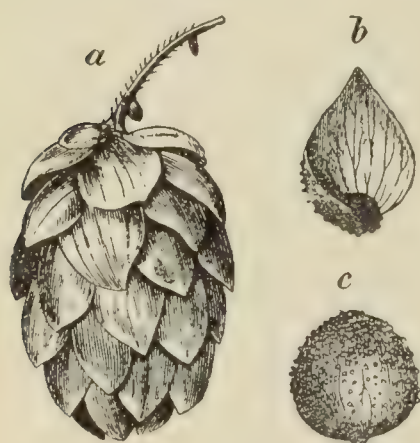


Abb. 210. Hopfen.

a Fruchtstand; b Deckblatt des Hopfens (nat. Größe); c ein mit Drüsen bedecktes Früchtchen.

Spindel sitzen die Blüten, die von besonderen Blattgebilden umfaßt werden. Diese Vor- und Deckblätter, die zum Schutz des Blütenstandes dienen, entwickeln sich erst nach vollendeter Blüte zu ihrer vollen Größe; sie bedingen das schuppenförmige Aussehen des Fruchtstandes, ähnlich einem Tannenzapfen. Befruchtete und Samen tragende Zapfen sind minderwertig; in den Hopfengärten werden daher nur weibliche Pflanzen angebaut und die männlichen sorgfältig ferngehalten. „Der Hopfengarten soll sein wie ein Frauenkloster“, sagt REMY.

Auf der Innenseite der Vorblätter, in geringer Menge auch auf den Deckblättern, vor allem aber auf dem Fruchtknoten sitzen in reicher Zahl gelbgrüne, hellglänzende Drüsen von becherförmiger Gestalt und klebriger Beschaffenheit. Es sind dies die Hopfendrüsen, auch Lupulin oder Hopfenmehl genannt. Das Lupulin ist ein Drüsensekret und hauptsächlich der Träger der aromatischen und bitteren Bestandteile des Hopfens. Die Sekretions- und Drüsenorgane des Hopfens kommen außer in der Form der Lupulinkörner oder Becherdrüsen auch noch als Flächendrüsen und Köpfchendrüsen vor. Der Inhalt der Flächendrüsen ist gleich dem der Becherdrüsen; das Sekret der Köpfchendrüsen ist hauptsächlich Plasma. Zur genaueren Beurteilung des Sekretreichtums des Zapfens kommt nicht allein die Menge der Becherdrüsen (des Lupulingehaltes) in Frage, sondern auch noch der Grad ihrer Füllung und, wenn auch nur in geringem Maße, der Gehalt an Flächendrüsen, so daß die quantitative Bestimmung des Lupulingehaltes allein keinen völlig zutreffenden Maßstab für die Höhe des Sekretgehaltes ergibt.

Die chemischen Bestandteile des Hopfens.

Der Hopfen ist für die Bierbereitung unentbehrlich; es gibt kein Surrogat für ihn; er verleiht dem Bier den angenehm bitteren Geschmack und das charakteristische feine Hopfenaroma, er erhöht die Haltbarkeit und die Schaumhaltigkeit des Bieres. Alle diese Wirkungen sind auf spezifische Bestandteile des Hopfens zurückzuführen. Sie sind vorwiegend im Lupulin enthalten, finden sich aber auch mit Ausnahme des Öles in den Blättern und Spindeln (Eiweißstoffe) der Zapfen,

weshalb für die Bierbrauerei nicht nur das Hopfenmehl (Lupulin), sondern der ganze Hopfenzapfen in Betracht kommt.

Das Hopfenöl ist ein ätherisches Öl, das dem Hopfen seinen charakteristischen Geruch verleiht; es läßt sich bei der Destillation der Hopfendolden mit Wasser übertreiben; es hat seinen Sitz in den Drüsen des Hopfens, zusammen mit den Hopfenharzen. Es siedet bei 250–265°, ist eine Flüssigkeit von hellgelber Farbe, von stark aromatischem Geruch und nicht bitterem Geschmack, die beim Stehen infolge von Verharzung dickflüssig wird. Chemisch besteht es hauptsächlich aus zwei Kohlenwasserstoffen: Myrcen und Humulen; ferner finden sich darin Linalool, Isononylsäurelinallyl-ester und Geraniol. Es ist wahrscheinlich, daß das Hopfenöl in chemisch naher Beziehung zum sog. γ -Hopfenharz steht. An der Luft verharzt es und geht dabei in ein sprödes, geschmackloses Harz über, das wahrscheinlich mit dem γ -Harz des Hopfens identisch ist. Für die Bierbereitung hat das Hopfenöl zumeist nur eine negative Bedeutung. Beim längeren Kochen der Würze mit dem Hopfen verflüchtigt es sich vollständig; das sog. Hopfenaroma in den ausgesprochenen Hopfenbitterbieren vom Typus des Pilsener rührt nicht vom Hopfenöl her, da gerade bei diesen Bieren der Hopfen sehr lange mit der Würze gekocht wird. Will man dem Bier, was aber für deutsche Lagerbiere nicht ratsam ist, Hopfenölgeschmack und -aroma verleihen, so muß man einen Teil des Hopfens nur ganz kurze Zeit kochen oder die heiße Würze über frischen Hopfen ausschlagen oder frischen Hopfen auf das Lagerfaß oder Transportfaß zum Bier geben (englische Biere, kölnisches Weißbier).

Die Hopfenbittersäuren. Im Hopfen, u. zw. hauptsächlich im Lupulin, sind zwei krystallisierende Substanzen enthalten, die in enger Beziehung zu dem Hopfenweichharzen, dem α - und dem β -Harz, stehen, die sich aus ihnen unter Sauerstoffaufnahme bilden. Man bezeichnet sie deswegen auch als α - und β -Bittersäuren.

Die α -Hopfenbittersäure, von LINTNER Humulon genannt, ist nur sehr schwierig in reinem Zustande zu erhalten; sie hat die Formel $C_{20}H_{30}O_5$, krystallisiert in kleinen Rhomboedern, hat einen *Schmelzp.* von 56°, ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. In Wasser ist sie unlöslich; an der Luft verharzen die Kryställchen zu α -Harz. Die alkoholische Lösung der α -Säure hat einen reinen intensiv bitteren Geschmack. Bei der Behandlung mit alkoholischer Natronlauge erhält man ein schön krystallisierendes Spaltungsprodukt, eine krystallisierende, nicht verharzende Säure von der Formel $C_{15}H_{24}O_4$, vom *Schmelzp.* 92,5°, der LINTNER und SCHNELL den Namen Humulinsäure beigelegt haben.

Die β -Bittersäure, von LINTNER Lupulinsäure genannt, wurde zuerst von BUNGNER dargestellt; sie bildet große, glasglänzende Prismen vom *Schmelzp.* 92–93°, die in ganz reinem Zustande und bei Abwesenheit jeder Spur Lösungsmittel einigermaßen beständig sind. Bei längerem Aufbewahren, besonders leicht aber in Lösung, verharzt die Säure und liefert dabei das β -Hopfenharz. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in niedrig siedendem Petroläther und in 90% igem Methylalkohol. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert sie reichliche Mengen von Valeriansäure, bei der Behandlung mit Alkalilauge nach Fruchtläther riechende ätherische Öle. Die Valeriansäure scheint sich auch beim Lagern des Hopfens bisweilen zu bilden und dürfte den ranzigen, käsigen Geruch schlecht gelagerten, verdorbenen Hopfens verursachen.

Ihrer chemischen Natur nach erscheinen die beiden Bittersäuren als Abkömmlinge olefinischer Terpene.

Die Hopfenharze. Der Hopfen enthält eine Anzahl harzartiger Bestandteile, die sog. Hopfenharze, u. zw. zwei von weicher Beschaffenheit (Weichharze), die man als α - und β -Hopfenharz bezeichnet, und ein hartes, sprödes Harz (Hartharz), das γ -Harz. Wertbestimmend sind die beiden Weichharze, die durch einen intensiv bitteren Geschmack ausgezeichnet sind und auf deren antiseptische Eigenschaften man den konservierenden Einfluß des Hopfens auf das Bier zurückführt. Das γ -Harz ist geruch- und geschmacklos, ohne antiseptische Eigenschaften, so daß für die Beurteilung eines Hopfens nur der Gehalt an Weichharzen ausschlaggebend ist, u. zw. ist das β -Harz wegen seines milder Bitters der wertvollste Bestandteil (REMY, *W. Brauerei* 1902, 614).

Das α -Weichharz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, auch in Petroläther. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch alkoholische Bleiacetatlösung gefällt. Die ätherische Lösung färbt sich mit Kupfersulfatlösung tiefgrün infolge Bildung eines ätherlöslichen tiefgrün gefärbten Kupfersalzes.

Das β -Weichharz ist dem α -Harz ziemlich ähnlich, ist jedoch etwas dünnflüssiger; es unterscheidet sich von dem α -Harz wesentlich dadurch, daß es durch Bleilösung nicht fällbar ist.

Das γ -Harz ist fest, spröde, in Petroläther unlöslich, durch Bleilösung nicht fällbar und liefert kein gefärbtes Kupfersalz.

Alle drei Harze besitzen sauren Charakter und lösen sich in alkalischen Flüssigkeiten mit gelber Farbe. In reinem Wasser sind sie sehr schwer löslich. Nach HAYDUCK (*W. Brauerei* 1888, 937), dem wir überhaupt unsere hauptsächlichsten Kenntnisse über die Hopfenharze verdanken, enthält eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung an α -Harz 0,042%, an β -Harz 0,048% und an γ -Harz 0,054%. Beim Kochen der Harze mit Wasser nimmt scheinbar die Löslichkeit ab; die Ursache dafür liegt darin, daß diese Harze beim Kochen chemische Veränderungen erfahren und zum Teil in Hartharz übergehen.

Der Gehalt des Hopfens an Gesamtharz ist sehr wechselnd. In den feinen Hopfenarten ist er höher als in den geringeren, er variiert mit den Vegetationsbedingungen von Jahr zu Jahr und ist auch je nach dem Alter des Hopfens verschieden.

Feine Hopfensorten zeigten nach REMY (*W. Brauerei* 1902, 614) durchschnittlich in der Trockensubstanz 20% Harzgehalt, mittlere nur 15%. Auch das Verhältnis vom Weichharz zum Hartharz wechselt; im allgemeinen enthalten aber die harzreicheren feinen Hopfen auch die relativ größere Menge an wertvollem Weichharz. So enthielt ein Prima Saazer Hopfen den größten Weichharzgehalt von 17%, ein minderwertiger Altmärker Hopfen nur 9,5%. Der Brauwert des Hopfens, seine Bitter-

kraft und antiseptische Kraft, steht in Beziehung zu seinem Gehalt an Weichharz, nicht aber an Gesamtharz. Die antiseptische Kraft erstreckt sich vor allem auf die Spaltpilze, die Milchsäure- und Buttersäurestäbchen, ferner auf einen der in der Brauerei am meisten zu fürchtenden Organismen, die Sarcinabakterie. HAYDUCK (*W. Brauerei* 1885, 267) fand, daß schon geringe Mengen Hopfen hinreichen, um die Entwicklung der Milchsäurestäbchen zu hemmen, und daß die verschiedenen Hopfen sich in dieser Beziehung verschieden verhalten. SCHÖNFELD (*W. Brauerei* 1899, 664) und G. BARTH (*Z. ges. Brauw.* 1901, 333) stellten versuchsmäßig den schädlichen Einfluß der Hopfenweichharze auf Sarcinen fest.

Wenn auch Provenienz und Sortencharakter des Hopfens von großem Einfluß auf seinen Gehalt an wertvollen Weichharzen sind, so beweist nachstehende Zusammenstellung den erheblichen Einfluß, den auch der Jahrgang, d. h. die klimatischen Bedingungen, unter denen sich der Hopfen ausgebildet hat, auf den Weichharzgehalt ausübt.

	1897	1896
Spalt	15,90 %	9,17 %
Oberbayern	14,54 %	10,59 %
Württemberg	14,14 %	10,28 %
Elsaß-Lothringen	13,89 %	11,95 %
Altmark	9,60 %	7,19 %
Ost- und Westpreußen	13,68 %	10,27 %

Von Bedeutung für den Anteil der Weichharze am Gesamtharz ist das Alter des Hopfens. Der Gesamtharzgehalt bleibt beim Lagern konstant, dagegen findet auf Kosten des Weichharzgehaltes eine Anreicherung an Hartharz statt, u. zw. umsomehr, je wärmer der Hopfen gelagert wird.

Bezüglich der Entstehung der Harze im Hopfen ist es wahrscheinlich, daß das Hartharz in naher Beziehung zum ätherischen Hopfenöl steht, aus dem es sich durch Verharzen bildet, die Weichharze stehen in Beziehung zu den Hopfenbittersäuren, die außerordentlich unbeständig sind und durch Sauerstoffaufnahme in die Weichharze übergehen.

Der Hopfengerbstoff. Der Gerbstoff (Gerbsäure) des Hopfens findet sich in allen Teilen, besonders aber in den Blättern des Hopfenzapfens. Seine Menge ist wechselnd und beträgt zumeist etwa 3 % der Hopfenzapfentrockensubstanz; gelegentlich steigt der Gehalt über 4 % oder geht auch auf 1,5 % herunter. Der Hopfengerbstoff ist ein ziemlich leicht veränderlicher Körper, infolgedessen geht sein Gehalt beim Lagern des Hopfens herunter. Dabei bildet sich durch Oxydation aus dem Hopfengerbstoff das Hopfenphlobaphen, ein rotbraun gefärbter Körper, der dem Gerbstoff noch sehr nahe steht. Der Hopfengerbstoff hat nach ETTI (*A.* 180, 223) die Zusammensetzung $C_{25}H_{24}O_{13}$; dem Phlobaphen hat man die Formel $C_{50}H_{46}O_{25}$ beigelegt. Der Hopfengerbstoff ist in Alkohol und Wasser löslich; die Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung. Wie alle Gerbstoffe liefert auch der Hopfengerbstoff Gerbstoff-Eiweißverbindungen, die aber im Gegensatz zu anderen derartigen Verbindungen auch in kaltem Wasser merklich löslich sind, so daß die Ausfällung von Eiweiß aus der Würze durch das Hopfenkochen nur eine sehr beschränkte ist. Dagegen bildet das Phlobaphen mit den Eiweißstoffen der Würze unlösliche Verbindungen. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Gerbstoffmodifikationen kommt auch beim Würzekochen zur Geltung, indem sich lösliches Gerbstoffeiweiß und unlösliches Phlobapheneiweiß bildet, wovon ersteres beim Abkühlen zum Teil ausgeschieden wird, zum Teil in Lösung bleibt. Im Bier ist daher immer noch Gerbstoff nachzuweisen. M. HAYDUCK (*W. Brauerei* 1894, 709) stellte fest, daß bei einer Hopfengabe von 600 g pro hl 10 %, bei einer Hopfengabe von 200 g 7,5 %, dagegen ohne Hopfen nur 5 % Gesamteiweiß gefällt wurden. Mit der Erhöhung der Hopfengabe nimmt also die Menge des durch Gerbstoff gefällten Eiweißes zu. Trotz dieser nur geringen Herausnahme von Eiweiß kommt der Gerbstoffeiweißfällung doch insofern Bedeutung zu, als dadurch die Bruchbildung erhöht wird, da solche Eiweißstoffe entfernt werden, welche durch Kochen allein nicht ausgefällt werden. Ob aber diese durch den Hopfengerbstoff zur Ausscheidung gebrachten Eiweißstoffe schädliche Eiweißstoffe sind, die später im Bier Schaden anrichten (Ausscheidungen, Bakterienentwicklung), ist nicht sicher erwiesen. Jedenfalls ist die indirekt konservierende Wirkung infolge Ausscheidung von Eiweißstoffen nicht allzu hoch anzuschlagen.

Der Gerbstoffgehalt im Bier kann ziemlich erheblichen Schwankungen unterliegen; so fand M. HAYDUCK (l. c.) in englischem Ale 0,024 %, im Pilsener Bier 0,018 %, im Berliner Bier 0,012 %, im Münchener Bier 0,012 % Gerbstoff. Gerbstoffeiweißverbindungen sind es, die die Glutintrübungen veranlassen, sowohl im pasteurisierten Bier, als auch in gewöhnlichen Bieren in der Kälte (Kälte-trübung).

Der Hopfengerbstoff hat noch insofern Bedeutung, als er die zu große Färbekraft des Hopfens vermindert, was jedenfalls darauf zurückzuführen ist, daß er Eiweißstoffe aus der Würze fällt, die allein sich beim Kochen dunkler färben, bzw. mit Eiweißstoffen lösliche Verbindungen bildet, die weniger nachdunkeln als die nicht an Gerbstoffe gebundenen. Die teilweise Entfärbung des Bieres bei der Gärung ist, abgesehen von der entfärbenden Kraft der Hefe, auch auf die Wirkung des Hopfengerbstoffes zurückzuführen.

Die wässrige Lösung des Hopfengerbstoffes hat einen schwachen, nicht unangenehmen Geschmack. Als Geschmacksstoff kommt er bei der Bierbereitung kaum in Betracht.

Der Gerbstoffgehalt ändert sich beim Lagern des Hopfens erheblich. Es tritt eine Umwandlung in humusartige Körper ein, die sich unabhängig von dem Zutritt des Luftsauerstoffes vollzieht. Neuer Hopfen kann schon in 6 Monaten 50 % seines Gerbstoffgehaltes beim Lagern verlieren. HERON (*W. Brauerei* 1895, 497) hat gezeigt, daß sich im Laufe der Zeit der Gerbstoff vollständig zersetzen kann. Auch an der Stange schon und besonders in der Reife kann der Gerbstoffgehalt abnehmen; so ist das Rotwerden des Hopfens an der Stange u. a. auf die teilweise Umbildung des Gerbstoffes in Phlobaphen zurückzuführen.

Der Gerbstoffgehalt kann als Indicator für die übrigen Hopfenbestandteile, insbesondere für die Harze dienen, da ein Hopfen, der gerbstoffreich ist, auch reich an Harz und Bitterstoffen ist und umgekehrt. Das hat aber nur Geltung für reife, nicht für unreife Hopfen.

Die Hopfeneiweißstoffe. HAYDUCK (*W. Brauerei* 1894, 705) fand bei der Untersuchung von 26 Hopfenproben 2–4% Eiweiß, davon 30–45% in Wasser löslich. Beim Kochen des Hopfens mit der Würze werden die löslichen Stickstoffverbindungen gelöst. Nach BUNGNER (*Z. ges. Brauw.* 1885, 207) soll ein beträchtlicher Anteil des löslichen Hopfenstickstoffes Asparagin sein. Ein erheblicher Teil des löslichen Eiweißes ist aber nach WINDISCH auch in Form von Albumosen vorhanden, die stark schaubildende Körper sind und die Schaumhaltigkeit des Bieres erhöhen. Die gute Schaumhaltigkeit stark gehopfter Biere Pilsener Art ist sicher mit auf die hohe Hopfengabe dieser Biere zurückzuführen.

Die Mineralstoffe des Hopfens. Nach WOLFF (Aschenanalysen. Berlin 1880) enthalten die Hopfenzapfen 5,3–15,3, im Mittel 7,54% Mineralstoffe. Die Asche ist besonders reich an Kali (35%), Phosphorsäure (17%), Kieselsäure (16%), Kalk (17%) und Magnesia (6%). Auch Borsäure wurde von J. BRAND (*Z. ges. Brauw.* 1892, 426) in der Asche der Blätter und Stiele des Hopfenzapfens nachgewiesen, die in das Bier übergehen soll; das ist wichtig für den Nachweis von Borsäure als Konservierungsmittel im Bier.

Die übrigen Hopfenbestandteile sind von untergeordneter Bedeutung. Außer der Gerbsäure und der Bittersäure sind noch Phosphorsäure, Äpfelsäure und Citronensäure, wahrscheinlich in Form saurer Salze, stets vorhanden. Im wässrigen Destillat von älterem Hopfen hat man Baldriansäure nachgewiesen, jedenfalls als Oxydationsprodukt der Bittersäure. BEHRENS fand den Säuregehalt des Hopfens verschiedener Jahrgänge zu 2,8–6,7%, als Milchsäure berechnet. Durch die Säure des Hopfens wird die Acidität der Würze erhöht. Je höher der Säuregehalt, umso lichter der Hopfen, und was die Säure zerstört, erzeugt dunkle Färbung (Einwirkung von Schimmelpilzen, starke Besonnung reifen Hopfens, die Carbonate des Brauwassers).

Das Hopfenwachs ist ein weißes, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, das als alkoholunlöslich zurückbleibt, wenn man Hopfen-Ätherauszug zur Gewinnung der Hopfenharze mit 90% igem Alkohol auszieht. Es hat keine Bedeutung für die Bierbereitung.

Auch Zucker, u. zw. Invertzucker, hat man im Hopfen nachgewiesen, ebenso eine Gummiart. In den Hopfenfrüchten findet sich ein fettes Öl von unangenehm scharfem Geschmack. Fruchtereiche Hopfen sind, abgesehen von ihrer Unbeliebtheit infolge ihrer Harzarmut, auch aus diesem Grunde nicht gern gesehen.

Die Lagerung und Konservierung des Hopfens.

Der Hopfen wird gewöhnlich in größeren Vorräten, die sich in billigen ahren sogar über mehrere Braukampagnen erstrecken, eingekauft. Er ist keine Dauerware, sondern ziemlich leicht dem Verderben ausgesetzt. Er muß daher in geeigneter Weise für die Lagerung vorbereitet und gut gelagert werden.

Der Hopfen ist bei der Ernte sehr feucht. Die Feuchtigkeit unterstützt alle Vorgänge, die zum Verderben führen. Dieses kann herbeigeführt werden durch Mikroorganismen-tätigkeit, durch rein chemische Oxydation und durch Enzymwirkung. Um diese Faktoren möglichst auszuschalten, wird der Hopfen nach der Ernte und vor dem Einsacken zunächst künstlich getrocknet. Die Trocknung geschieht auf Darren, wenn möglich auf natürlichem Wege. Muß künstliche Wärme in Anspruch genommen werden, so sind niedrige Temperaturen bei starkem Luftzug in Anwendung zu bringen. Durch mangelhafte Darrbehandlung verliert der Hopfen an Glanz, Frische, an Aroma, zeigt Bräunung des Lupulins und erleidet Zersetzungen der Harze, des Gerbstoffes, des ätherischen Öles.

Gleichzeitig mit dem Trocknen verbindet man zumeist das Schwefeln des Hopfens, das in der Weise durchgeführt wird, daß unterhalb der Trockenhorde in Pfannen, je nach der beabsichtigten Stärke der Schwefelung, 100–500 g Schwefel auf 100 kg Hopfen verbrannt werden. Die dabei gebildete schweflige Säure durchzieht den Hopfen und bleibt zum Teil daran haften. Der Nutzen der Schwefelung liegt in der Konservierung, da durch die schwefelige Säure Mikroorganismen und tierische Schädlinge abgetötet werden und die neue Entwicklung von Mikroorganismen beim Lagern verhindert wird. Desgleichen schützt die schweflige Säure das Hopfenöl und Hopfenbitter gegen die oxydierende Wirkung des Luft-sauerstoffes.

Die vom Hopfen aufgenommene schweflige Säure verändert sich beim Lagern, wohl zum Teil durch Oxydation zu Schwefelsäure bzw. Sulfaten. So enthielt

frisch geschwefelter Hopfen	0,483 % SO_2
über Nacht auf der Darre gelegen	0,288 % SO_2
nach 4 Wochen (gewöhnlich verpackt)	0,140 % SO_2
nach $4\frac{1}{2}$ Monaten	0,0873 % SO_2
nach $7\frac{1}{2}$ Monaten	0,0852 % SO_2

Die rein chemischen Vorgänge und die enzymatischen Wirkungen hält man durch Kälte hintan. Die meisten Brauereien lagern den Hopfen in luftdichten Büchsen in den Braulagerkellern; viele Brauereien besitzen auch schon künstlich gekühlte Hopfenlagerräume. In letzteren, die mit sehr kalter (0 bis -2°) und infolgedessen sehr trockener Luft gekühlt werden, behält der Hopfen jahrelang seine ursprünglichen Eigenschaften. Die Kälte unterdrückt nicht nur die Tätigkeit der Organismen, sondern verhindert auch fast ganz die chemischen und enzymatischen Vorgänge, wobei die austrocknende Wirkung der kalten Luft ebenfalls von Bedeutung ist. Man hat auch schon versucht, den Sauerstoff ganz auszuschalten, indem man den Hopfen in einer Kohlensäureatmosphäre in Büchsen aufbewahrte.

Hopfenbonitierung.

Bei der Wertschätzung des Hopfens kommen folgende Bewertungsmomente in Frage.

1. Sortierung, Pflücké, Reinheit: Möglichste Gleichmäßigkeit der Zapfen in Größe und Form, Reinheit an Stengeln, Laubblättern und anderen Verunreinigungen.

2. Trockenheitszustand: Der Hopfen darf nicht so trocken sein, daß er Blätter und Lupulin verliert, andererseits keinen zu hohen Wassergehalt haben, da er sonst zur Selbsterwärmung und zum Verderben neigt.

3. Farbe und Glanz: Grüne Farbe kennzeichnet ungenügende Ausreife; goldgelbe Tönung gleichmäßige, vollständige Reife; Bräunung bzw. Rötung schlechte Darrbehandlung, Warmwerden beim Lagern oder Überreife an der Stange (Bodenröte bzw. Stangenröte); Scheckigkeit mit scharfbegrenzten Stellen deutet auf Windschlag. Die beste Farbe ist die grüngelbe. Gut ausgereifter, trockener Hopfen zeigt Glanz. Fehlerhafte Darrbehandlung, Warmwerden macht den Hopfen stumpf.

4. Zapfenwuchs: Der Zapfen soll möglichst fest und geschlossen sein. Die Gestalt des Zapfens kann nicht für die Bewertung in Frage kommen, da sie sehr variiert. Charakteristisch ist für Kindinger und Spalter Hopfen die mehr kugelige Form, für Saazer, Hollertauer, Hersbrucker Neutomischler Hopfen die elliptische Form, für Schwetzingen, Tettnanger und Elsaß-Lothringer Hopfen die längliche Form. Auch die Größe des Zapfens ist sehr verschieden. Die Blätter des Zapfens sollen dachziegelartig geordnet sein, Verlaubungen im Zapfen sind nicht erwünscht. Dünne Blätter mit feinen Nerven charakterisieren gewöhnlich feine Qualitäten, ebenso eine dünne, eng gestellte Spindel. Früchte sollen möglichst ganz fehlen; ein feiner Hopfen darf nicht mehr als 1% Früchte enthalten. Fruchtereiche Hopfen sind arm an Lupulin und Harzen, neigen schnell zum Zerblättern und zum Abfall des Lupulins, sind daher schlecht zum Konservieren geeignet.

5. Menge und Beschaffenheit des Lupulins: Der Lupulingehalt gibt an sich kein vollständiges Bild von der Menge des im Hopfen enthaltenen Sekretes, da außer den Lupulindrüsen in den Blattgebilden noch andere sekretführende Drüsen vorhanden sind. Die Feststellung der Sekretmenge wird eher ermöglicht durch Herstellung von Reibflächen (BRAUNGART). Die Farbe des Lupulins soll grüngelb sein. Bei Bräunung kann schlechte Trocknung, Selbsterwärmung, ungünstige Aufbewahrung, Alter und Feuer Trocknung die Veranlassung sein. Sekretreicher Hopfen ist von klebriger Beschaffenheit.

6. Aroma: Dem aromatischen Geruch legt man bei der Bewertung des Hopfens größte Bedeutung bei, ob mit Recht, ist immerhin noch zweifelhaft, da die das feine Aroma des Geruches bedingenden Bestandteile sich beim Kochen des Hopfens mit der Würze zum allergrößten Teile verflüchtigen und das beim Aroma in erster Linie beteiligte ätherische Hopfenöl überdies kein wertvoller Bestandteil des Bieres wäre, soweit wenigstens die Lagerbiere vom böhmischen Typus, diese ausgesprochenen Hopfenbiere, in Betracht kommen. Allerdings soll der Hopfen keinen schlechten Geruch, der auf fehlerhafte und verdorbene Ware hinweisen würde, besitzen. Das Aroma ist z. T. eine Sorten- und damit auch eine Provenienzeigenschaft. Saazer, Neutomischler, Ostpreußischer, Schwetzingen und Spalter Hopfen haben ein mildes Aroma, Aischgrunder Hersbrucker, Württemberger, Elsässer haben einen scharfen, aufdringlichen, mancher Elsässer, Altmärker einen zwiebeligen, andere Elsässer einen obstartigen Geruch. Nach REMY ist das Verhältnis von α - und β -Bittersäure mit von Bedeutung für das Aroma. Knoblauchgeruch entsteht bei mangelhafter Trocknung; ob diese durch Einwirkung von Emulsin auf das Glucosid Sinigrin entsteht, wobei sich Senföl bildet, ist noch unentschieden. Käsegeruch bildet sich bei Zersetzung während der Lagerung und durch Alter. Dumpfer Geruch entsteht durch Schimmel-

pilzentwicklung. Bakterienentwicklung ist meist gekennzeichnet durch Geruch nach Ammoniak und Trimethylamin.

7. Beschädigung durch Ungeziefer: Befall durch Maden, Käfer und pflanzliche Schädlinge.

Die Bonitierung, wie sie bei den alljährlichen Hopfenausstellungen der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin gehandhabt wird, stützt sich auf ein Punktsystem, bei welchem die einzelnen Eigenschaften ihren besonderen Werten nach mit verschiedenen hohen Punkten bewertet werden. Es wird bewertet:

die Pflücke	mit 1— 3 Punkten
der Trockenheitszustand	" 1— 5 "
Farbe und Glanz	" 1—10 "
der Zapfenwuchs (Form, Größe, Geschlossenheit und Gleichmäßigkeit des Zapfens, Spindelbe- schaffenheit und Fruchtereichtum)	" 1—15 "
Lupulingehalt	" 1—15 "
Aroma	" 1—15 "

Abzüge werden gemacht für Befall durch Schimmel, Schwärze, Ungeziefer und für Mängel, die durch fehlerhafte Behandlung u. s. w. entstanden sind (zerblätterte Zapfen, gebräuntes Lupulin, Rauchgeruch etc.)

in Höhe von 0— 5 Punkten (geringe Mängel)
" " " 6—10 " (erhebliche ")
" " " 11—15 " (starke ").

Der Hopfen ist für die Bierbereitung unentbehrlich. Es gibt kein Surrogat für Hopfen. Alle die Stoffe, die nach unkundigen oder böswilligen Behauptungen als Hopfensurrogate Verwendung finden sollen, sind nicht imstande, den Hopfen auch nur z. T. in seiner Wirkung zu ersetzen: keines dieser Surrogate gibt dem Bier den angenehmen aromatisch-bitteren Geschmack, den ihm der Hopfen verleiht, keines hat konservierende Eigenschaften. Die Verwendung von derartigen Stoffen ist nicht nur gesetzlich verboten, sondern wäre auch in brautechnischer Beziehung für den Brauer geradezu gefährlich.

B. Die Herstellung des Bieres.

Die Herstellung des Bieres verläuft in den drei folgenden großen Phasen:

1. Die Malzbereitung aus Gerste, umfassend das Putzen, Sortieren, Weichen und Keimen der Gerste, sowie das Darren des Grünmalzes.
2. Die Würzebereitung, umfassend das Schroten und Maischen des Malzes, die Gewinnung der Würze durch den Läuterprozeß, das Kochen der Würze mit Hopfen und das Abkühlen der Würze.
3. Die Überführung der Würze in Bier durch die Hauptgärung und Nachgärung (Lagerung).

I. Die Malzbereitung.

Die Gerste ist das Hauptrohmaterial für die Bierbereitung. Sie liefert den Extrakt der Würze, der beim Maischen gewonnen und durch die Vergärung mit Hefe in Bier übergeführt wird. Die Gerste läßt sich zur Extraktgewinnung nicht direkt verwenden; ihre chemische Zusammensetzung und physikalische Beschaffenheit lassen eine Gewinnung ihrer extraktliefernden Bestandteile durch Behandlung mit Wasser von höherer Temperatur nicht zu.

Die Reservestoffe des Gerstenkornes bestehen in der Hauptsache aus Kohlenhydraten, Eiweißstoffen, Salzen und Fett. Nur ein kleiner Teil dieser Körper ist in Wasser löslich. Die Stärke, der hauptsächlichste Extraktbestandteil des Gerstenkornes, ist in Wasser unlöslich. Um sie als Würzeextrakt bei der Behandlung mit Wasser von höherer Temperatur zu gewinnen, muß sie erst gelöst und dann in Zucker und zuckerähnliche Stoffe übergeführt werden. Das geschieht mit Hilfe der Diastase. Zwar besitzt die Gerste bereits eine Diastase, die gelöste Stärke in Zucker über-

zuföhren vermag; sie ist aber nicht im stande, die Stärke in der Form, wie sie im Gerstenkorn enthalten ist, zu lösen, und demgemäß auch nicht befähigt, sie zu verzuckern. Die Diastase, die auch diese Arbeit verrichten kann, wird erst gebildet bei der Überführung der Gerste in Malz, beim Mälzen. Die Bildung dieser Diastase neben anderen Enzymen bildet zusammen mit den anderen beim Mälzen vor sich gehenden Veränderungen im Gerstenkorn, vor allem auch der Freilegung der im Zellenrande eingeschlossenen Stärkekörner, den Hauptzweck des Mälzens.

Die Diastase und die anderen Enzyme bilden sich bei der Keimung der Cerealien, also auch der Gerste. Um Gerste in Malz überzuführen, sie zu „mälzen“, läßt man sie keimen u. zw. so lange, bis sich die Enzyme in genügender Menge entwickelt und ihre chemischen Wirkungen im Korn in dem Maße entfaltet haben, wie es für die Bierbereitung notwendig ist. Ist dieses Stadium erreicht, dann wird die Keimung durch Trocknen des Keimgutes bei mehr oder weniger hohen Temperaturen (Darren) unterbrochen. Das so gewonnene Produkt ist Malz, der eigentliche Grundstoff für die Bierbereitung. „Malz ist die Seele des Bieres“, ist ein altes Brauspruchwort; das will sagen, daß wichtige Eigenschaften des Bieres in der Hauptsache schon im Malz begründet sind. Daraus ergibt sich ohne weiteres die Wichtigkeit der Malzbereitung, und wohl mit Recht nennt WINDISCH die Mälzerei den Kunsttempel der Brauerei.

Die Herstellung des Braumalzes umfaßt folgende Operationen:

1. Das Putzen und Sortieren der Gerste.
2. Das Weichen der Gerste.
3. Das Keimen der Gerste.
4. Das Trocknen oder Darren der gekeimten Gerste.

1. Das Putzen und Sortieren der Gerste.

Die Gerste wird dem Brauer vom Landwirt oder Händler meist nicht in mälzertem Zustande geliefert. Sie ist oft mit Schmutz, Staub, Steinchen, Spreu, Grannen, Unkrautsamen und zerschlagenen Körnern verunreinigt, außerdem ungleich im Korn; sie enthält z. T. Körner, die überhaupt keine mälzfähige Ware darstellen. Die Gerste muß deswegen vor der Weiterverarbeitung geputzt und sortiert werden. Hierfür stehen Putz- und Sortiermaschinen in Anwendung.

Zum Entfernen von Staub und feinerem Unrat bedient man sich einfacher rotierender Zylinder aus feinem Drahtgeflecht; beim Durchgang der Gerste durch die in Bewegung befindlichen Zylinder wird der Schmutz und Staub vom Korn losgelöst und durch Ventilatoren, Exhaustoren oder Aspiratoren nach Staubkammern oder Staubsammlern abgeblasen oder abgesaugt. Durch in rüttelnder Bewegung gehaltene Siebe oder rotierende Zylinder, die die Gerste durchfallen lassen, werden gröbere Verunreinigungen zurückgehalten. Meist passiert die Gerste auch noch einen Magnetapparat, der die in der Gerste enthaltenen Eisenteilchen (Nägel etc.) ausliest, die, wenn sie in der Gerste und im Malz verblieben, beim Schrotten des letzteren die Schrotmühle beschädigen würden. Zum Abscheiden der runden Unkrautsamen und halben Körner benutzt man die sog. Trieure (Unkrautauslesemaschinen), das sind langsam sich drehende Trommeln mit geringer Neigung, die an der Innenseite mit gefrästen Vertiefungen von der Größe besetzt sind, daß die runden Unkrautsamen und die halben Gerstenkörner in ihnen Platz finden, während das ganze Gerstenkorn, sobald es um ein geringes Maß mit der Trommel gehoben ist, herausfällt.

Zum Sortieren der gereinigten Gerste benutzt man ebenfalls rotierende Zylinder oder Rüttelsiebe aus perforiertem Blech mit verschiedener Schlitzgröße. Auf diesen Apparaten wird die Gerste zumeist in drei oder vier Sortenanteile zerlegt, von denen man die beiden ersten Anteile als „gute Gerste“ bezeichnet, die, jede Sorte für sich, gelagert und vermälzt werden; der dritte Anteil heißt „Hintergerste“ und der vierte „Ausputz“. Diese Anteile dienen als Viehfutter.

Meist nimmt man eine Probeputzung im großen vor, um nach ihren Ergebnissen Anhaltspunkte für den Einkauf zu gewinnen. Die zweite Sorte Malzgerste steht der ersten nach, zum wenigsten in quantitativer Hinsicht. Sie enthält mehr Spelzenanteile, gibt weniger Malz und dieses weniger Extrakt. In Ländern mit Malzsteuer, besonders hoher Malzsteuer, ist die größtkörnige Gerste mit einem möglichst geringen Gehalt an Körnern zweiter Sortierung immer die rentabelste.

2. Das Weichen der Gerste.

a) Die Wasseraufnahme. Die Gerste enthält auch unter den trockensten Reife- und Erntebedingungen einen nicht unbeträchtlichen Prozentsatz Wasser. Ein gewisser Anteil Wasser muß in dem Korn verbleiben, damit seine Lebensfunktionen erhalten bleiben. Man nennt dieses Wasser Organisations- oder Konstitutionswasser. So lange nur dieses Konstitutionswasser vorhanden ist, verharren die bewegungsfähigen Mycele des Keims im latenten Zustand; eine Entwicklung des Embryos ist unter diesen Umständen nicht möglich. Bewegung der Mycele und damit Lebenserscheinungen treten erst ein, wenn dem Gerstenkorn Wasser zugeführt wird (Vegetationswasser). Die Keimung der Gerste vollzieht sich auf Kosten der Reservestoffe des Kornes. Diese sind teils von Hause aus wasserlöslich und diffusibel, also für die junge Pflanze direkt verwendbar, teils müssen sie erst in den wasserlöslichen und diffusiblen Zustand durch die Enzyme übergeführt und dann nach dem Keimling hintransportiert werden. Für alle diese Vorgänge bedarf es der Anwesenheit größerer Mengen Wasser. Dieses führt man der Gerste durch den sog. Weichprozeß in Weich- oder Quellstöcken zu.

Das Weichen der Gerste ist ein höchst wichtiger Vorgang. Zwar handelt es sich beim Weichen in der Hauptsache um Wasserzufuhr zum Gerstenkorn, daneben spielen sich aber noch andere Vorgänge ab, die, je nachdem sie begünstigt oder unterdrückt werden, für das spätere Verhalten der Gerste beim Keimen in qualitativer und quantitativer Beziehung von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Die Wasseraufnahme der Gerste beim Weichen verläuft langsam; das Wasser steigt durch zwischen Pericarp und Testa des Kornes befindliche Tracheen hoch und dringt von dort in das Korn, indem es die Zellhäute durchtränkt und von Membran zu Membran in das Innere des Kornes wandert. Das erklärt die langsame Wasseraufnahme trotz des großen Wasserüberschusses in der Weiche. Die Schnelligkeit der Wasseraufnahme hängt von verschiedenen Faktoren ab: von der physikalischen Beschaffenheit des Gerstenkorns, ob hart oder mürbe, der Temperatur des Wassers, der Größe des Kornes. Mürbe und kleine Gerste nimmt schneller Wasser auf als glasige und größtkörnige; warmes Wasser beschleunigt die Wasseraufnahme, kaltes verzögert sie. Auf die verschiedenen Weichtage verteilt sich die Wasseraufnahme etwa, wie folgt: nach 24 Stunden Weichdauer enthält die Gerste 39 %, nach 48 Stunden 43 %, nach 72 Stunden 45 %, nach 96 Stunden 47 % Wasser.

Das Wasser verteilt sich im Gerstenkorn nur ungleichmäßig, und die Ungleichmäßigkeit gleicht sich während der ganzen Weichdauer nicht aus. Das schwammige Keimlingsende nimmt schneller und mehr Wasser auf als das harte Spitzenende.

So war nach Untersuchungen von WINDISCH und HASSE (*W. Brauerei* 1902, 583) der Wassergehalt:

am ersten Tage im	Keimlingsende	38,5 %
" " "	Spitzenende	29,0 %
" zweiten " "	Keimlingsende	43,5 %
" " "	Spitzenende	37,0 %
" dritten " "	Keimlingsende	44,5 %
" " "	Spitzenende	38,0 %

Diese Unterschiede bleiben bis zum Schluß des Keimens bestehen.

b) Die Atmung des Korns. Die Wasseraufnahme ist nicht der einzige Vorgang, der sich beim Weichen abspielt. Sobald so viel Wasser ins Gerstenkorn eingedrungen ist, daß Lösungs- und Diffusionsvorgänge möglich sind, beginnt die Lebenstätigkeit des Korns. Das ist bereits kurze Zeit nach dem Einweichen der Fall, und von da ab muß dem Gerstenkorn in seiner Eigenschaft als Lebewesen Rechnung getragen werden. Als erstes Anzeichen von Lebenstätigkeit dokumentiert sich die stark einsetzende Atmung des Korns. Das Atmungsbedürfnis muß befriedigt werden; dies geschieht durch die Zuführung von Luft zur weichenden Gerste.

Die Gerste scheidet in der Weiche große Mengen Kohlensäure aus; diese ist ein Produkt der Atmung. Zwar findet eine Kohlensäureausscheidung in der Weiche auch bei der von der Luft abgeschlossenen nassen Gerste statt; das ist aber keinesfalls ein Beweis für die Sauerstoff-Bedürfnislosigkeit des Weichgutes. Bei Sauerstoffzutritt kann das Gerstenkorn in normaler Weise atmen und damit seine Lebensfunktionen steigern. Die normalen Atmungsprodukte sind Kohlensäure und Wasser; die Oxydation der der Veratmung unterliegenden Substanzen geht also bis ans äußerste Ende und gipfelt in der Bildung von Produkten, die für das Korn mehr oder weniger unschädlich sind. Führt man jedoch dem weichenden Gerstenkorn keinen Sauerstoff zu, so setzt an Stelle der normalen Atmung die sog. intramolekulare Atmung ein. Hierbei entstehen nicht die normalen Produkte der Atmung, Kohlensäure und Wasser, sondern Zwischenprodukte, Alkohole, organische Säuren, Ester, Körper, die zum Teil starke Zellgifte sind, den Keimling betäuben und zum Schluß töten. Das erklärt die praktische Beobachtung, nach welcher das mit Luft gut versorgte Weichgut bereits in der Weiche auskeimt oder doch alsbald nach dem Ausweichen auf der Tenne anfängt zu keimen, während die in der Weiche infolge Sauerstoffmangel erstickte Gerste auf der Tenne oft mehrere Tage braucht, um ins Keimen zu kommen. Frühzeitiges Auskeimen bedeutet Arbeits- und Zeitgewinn, gewährleistet eine größere Gleichmäßigkeit und ermöglicht eine natürliche kalte Keimführung auf der Tenne. Nur die in der Weiche ungenügend mit Luft versorgte Gerste wird später beim Keimen „hitzig“, weil das geschwächte Korn seine ganze Energie für die Vernichtung der im Korn aufgespeicherten Gifte einsetzt. Dabei wird Wärme erzeugt, ähnlich dem Fieber des Menschen, die nur schwer wieder auszugleichen ist. Die Folgen sind geileres Wachstum, ungleichmäßiges Malz und größerer Mälzungsschwand durch vermehrte Atmung, bedingt durch das häufigere Lüften zwecks Abkühlung.

Ein gut gelüftetes Weichgut ist frei von Krankheitsstoffen: die Gerste keimt gleichmäßig an, wächst gleichmäßig weiter und zeigt keine Neigung zur Erwärmung; das Keimgut läßt sich vom Anfang bis zum Ende auf natürliche Weise, ohne übermäßige künstliche Kühlung, kalt halten; es braucht infolgedessen weniger gelüftet zu werden und bleibt durch seinen eigenen Schweiß feucht. Man erhält höhere Malzausbeuten und ein dementsprechend extrakthaltigeres Malz.

Auch das „Überweichen“ der Gerste, d. h. eine zu hohe Wasseraufnahme, vermeidet man durch die Lüftung der Gerste in der Weiche. Die Gerste läßt sich, wenn

sie dauernd mit Luft versorgt wird, tagelang ständig unter Wasser halten, ohne überweicht zu werden und abzusterben; nur die durch Luftmangel geschwächte Gerste überweicht oft in einem halben Tag, verliert ihre Keimfähigkeit und ist für Mälzereizwecke teilweise oder ganz entwertet.

Auf die Notwendigkeit der planmäßigen Versorgung der Gerste in der Weiche mit Luft hat als erster W. WINDISCH nachdrücklich aufmerksam gemacht (*W. Brauerei* 1900, 33). Er bezeichnet das Weichen der Gerste bei planmäßiger Luftversorgung als „Luftwasserweiche“. Für diese sind eine Reihe von Einrichtungen geschaffen worden; in der Brauerei am verbreitetsten sind die Luftwasserweicheinrichtungen von DOORNKAAT (Abb. 211) und von LANGE (Abb. 212).

Bei der DOORNKAATSchen Luftwasserweiche ist auf einen langsam rotierenden Flügel eine Reihe von Rohren (*E*) aufgesetzt, von denen jedes am unteren Teil mit einer Luftzuführungsdüse (*D*) versehen ist. Wird Luft durch die Düse in das Rohr geblasen, so reißt der Luftstrom die unter Wasser gesetzte Gerste mit nach oben, so daß eine vollständige Umlagerung stattfindet. Die Luftzuführung erfolgt bei *A* durch die Welle *B* und verteilt sich durch die Luftkanäle in den Flügelarmen *C*

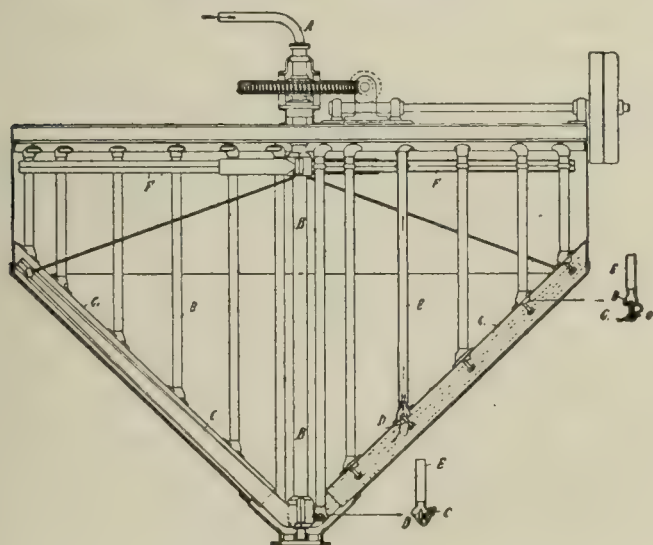


Abb. 211. Luftwasserweiche nach DOORNKAAT.

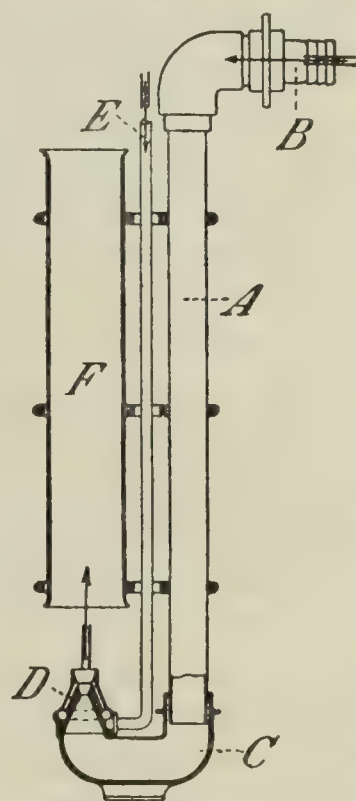


Abb. 212. Bewegliche Luftwasserweiche nach LANGE.

auf die einzelnen Düsen *D*. Der vermutliche Luftverbrauch (Luftmenge, auf Saugedruck bezogen) beträgt für 1 hl Gerste:

1. zum Waschen 16,8 l; Luftdruck 0,5 Atm., 2. zum Lüften des trockenen Weichgutes 28,5 l, Luftdruck 1 Atm. und 3. zum Überpumpen, wenn die Weichen nebeneinander liegen, 19,5 l; Luftdruck 2–3 Atm.

Für kleinere Betriebe eignet sich sehr gut die Luftwasserweichvorrichtung von Braumeister LANGE.

Unterhalb des offenen Zylinders *F* sitzt eine Düse *D*, die durch die Rohrleitung *A*, die bei *B* durch Schlauch mit der Wasserleitung verbunden ist, Wasserzuführung erhält. In die Düse *D* mündet ferner ein Rohr, durch welches das aus der Wasserleitung bei der Düse *D* ausströmende Wasser Luft von *E* hereinsaugt. Wasser und Luft wirbeln die Gerste kräftig durcheinander und führen sie in der Richtung des Wasserstrahls durch das Rohr *F* nach oben. Hierdurch tritt eine vollständige Umlagerung der Gerste in der Weiche ein, da man den transportablen Apparat an jeder Stelle der Weiche arbeiten lassen kann. Gleichzeitig findet eine kräftige Lüftung statt. Der erforderliche Wasserdruck beträgt 1 Atm. Bei konischen Weichen baut man das LANGESche System in etwas größerem Maßstabe in den Konus der Weiche ein und betreibt sie alsdann gleichzeitig mit Wasser und Luftdruck (s. auch Bd. I, Abb. 217).

c) Die Reinigung der Gerste beim Weichen. Die Gerste ist zumeist recht stark verunreinigt und muß einer gründlichen Waschung unterzogen werden. Früher benutzte man dazu eigens Gerstenwaschapparate außerhalb der Weiche. Heute besorgen die Reinigung der Gerste die Luftwasserweicheinrichtungen in der Weiche selbst. Das erste Weichwasser läßt man nur kurze Zeit auf der Gerste; es dient nur zur Lösung der auf der Spelze der Gerste sitzenden wasserlöslichen Verunreinigungen und zum Aufweichen des Schmutzes. Durch die Arbeit der Luft-

wäsche reiben sich die Körner kräftig aneinander und befreien sich gegenseitig vom Schmutz, der mit dem Weichwasser, das alsbald gewechselt wird, abgelassen wird.

Der Gerstenspelz enthält außerdem noch Stoffe, die sich durch herben und bitteren Geschmack unvorteilhaft auszeichnen: Spelzengerbstoff und Spelzenharz, und ist außerdem besetzt mit Bakterien- und Schimmelpilzsporen, die besonders bei feucht geernteter, schlecht gelagerter und etwas dumpfig gewordener Gerste in großer Zahl vorhanden sind. Da Gerbstoff und Harz den Wohlgeschmack empfindlicher Biere leicht beeinträchtigen können, die Mikroorganismen aber auf der Tenne, besonders in der wärmeren Jahreszeit oder bei an sich etwas warmen Malzkellern, leicht zur massenhaften Entwicklung gelangen und das ganze Keimgut verderben können, ist man auf die Unschädlichmachung dieser Bestandteile des Gerstenkorns in der Weiche bedacht. Das geschieht durch Verwendung von Kalkwasser in der Weiche, das Gerbstoff und Harz, die Säurecharakter haben, in wasserlösliche Kalkverbindungen überführt, außerdem bezüglich der Organismen eine keimtötende Wirkung entfaltet und die Keimsporen, die nicht schon durch die mechanische Reinigung gewegewaschen wurden, abtötet oder doch wenigstens in ihrer Entwicklung hemmt. Bei stark verunreinigten Gersten arbeitet man mit gesättigtem Kalkwasser, bei reineren Gersten mit verdünnterem.

Statt mit Kalkwasser als Antisepticum kann man in der Weiche auch zweckmäßig mit Säure arbeiten, z. B. Schwefelsäure, die den Vorteil hat, das Malz schönfarbiger, heller zu machen als die Behandlung mit Kalk, außerdem, was nicht zu unterschätzen ist, die Acidität des Malzes und damit auch des Bieres erhöht, was für den Geschmack und die Haltbarkeit des Bieres von sehr günstigem Einfluß ist.

d) Die Weichdauer. Über die Zeit, welche die Gerste geweicht werden muß, lassen sich keine allgemeinen Regeln aufstellen. Den Zustand, den die Gerste angenommen hat, d. h. die Menge Wasser, die sie jeweilig aufgenommen hat, bezeichnet man als Weichgrad. Der Weichgrad ist bei den verschiedenen Malztypen verschieden. Die Herstellung von Münchner und Dortmunder Malz erfordert einen hohen Weichgrad (Vollweiche), die norddeutschen und böhmischen Malze erfordern schwächer geweichtes, also wasserärmeres Weichgut. Die Erreichung eines bestimmten Weichgrades erfordert sehr verschiedene Zeit, je nach der Temperatur des Weichwassers und der Beschaffenheit der Gerste. Regel sollte sein, daß unter allen Umständen die Bedingungen erfüllt sind, die die Erreichung des gewünschten Weichgrades innerhalb der kürzesten Zeit, also die kürzeste Weichdauer, ermöglichen.

e) Die Temperatur des Weichwassers. Lüften der Gerste und gründliches Waschen begünstigt die Wasseraufnahme und verkürzt demgemäß die Weichdauer. Von größtem Einfluß aber ist in dieser Beziehung die Temperatur des Weichwassers; kaltes Wasser verzögert, warmes Wasser beschleunigt die Wasseraufnahme. Früher weichte man am liebsten mit Wasser von 10–12°. WINDISCH, Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin 1906) befürwortet demgegenüber die Verwendung wärmeren Weichwassers von einer Temperatur bis zu 25°. In wärmerem Weichwasser ist das Atmungsbedürfnis der Gerste ein ungleich größeres; dieses muß durch ausgiebiges Lüften in der Weiche befriedigt werden. Bei höherer Temperatur arbeiten die Fäulnisbakterien in dem sehr fäulnisfähigen Weichwasser erheblich stärker und machen dieses leicht übelriechend, wodurch die Gerste geschädigt würde. Beim Arbeiten mit wärmerem Weichwasser muß demgemäß die Gerste unbedingt gründlich gereinigt und die Entwicklung der Mikro-

organismen durch Anwendung von Antiseptica im Weichwasser (Kalk, Schwefelsäure) unterdrückt werden.

f) Der Weichverlust. Beim Weichen gibt die Gerste Stoffe an das Wasser ab, teils anhaftenden Schmutz, teils wasserlösliche Stoffe, die ausgelaugt werden. Die Auslaugung beschränkt sich bei unverletzten Gerstenkörnern auf die Spelze; der Mehlkörper läßt sich nicht auslaugen, weil die Testa des Gerstenkorns halbdurchlässig ist, d. h. nur Wasser, aber keine Salze, Kohlenhydrate und Stickstoffverbindungen diffundieren läßt. Deswegen ist auch die Temperatur und die Salzkonzentration des Weichwassers ohne Einfluß auf den Weichverlust. Auf der Halbdurchlässigkeit der Gerstensamenhaut beruht auch die Möglichkeit der Behandlung der Gerste in der Weiche mit antiseptischen Mitteln, die eigentlich Zellgifte sind und, wenn sie in das Endosperm zum Keimling diffundieren könnten, diesen in seiner Lebenskraft schädigen oder ihn gar abtöten würden. Der eigentliche Verlust infolge Auslaugung in der Weiche beträgt nur einige Zehntel Prozent der Gerstensubstanz.

g) Vorgänge beim Weichen im Gerstenkorn. Die Lebenstätigkeit des Kornes beginnt mit dem Augenblick des Einweichens. Zucker wird gelöst und dem Keimling als Nahrung zugeführt, teils veratmet. Die Bildung der Enzyme, vor allem der stärkelösenden Diastase, beginnt. Die Zellen des primären Würzelchens strecken sich und vermehren sich — kurz, es setzen bereits alle Vorgänge ein, die sich später beim Keimenlassen der Gerste in erheblich verstärktem Maße zeigen. Man darf also die Gerste in der Weiche nicht als tote Materie betrachten, sondern vom ersten Augenblick an als ein im aktiven Leben begriffenes Lebewesen und muß sie dementsprechend behandeln.

h) Praktische Gesichtspunkte beim Weichen. Das Wasser soll möglichst rein und von mittlerer Temperatur sein; die Gerste soll, gut geputzt und sortiert, in nicht zu starkem Strahl ins Weichwasser einfallen. Während des Einfallens ist gut durchzurühren, damit die leichten Körner und die Verunreinigungen, auch die bereits auf dem Felde ausgekeimten Körner (Auswuchskörner) nach oben kommen und entfernt werden können. Die „Abschwemmgerste“ wird gesammelt, getrocknet und findet als Viehfutter Verwendung. Sie beträgt je nach der Putzung und Sortierung 0,15—2%.

Das erste Weichwasser wechselt man bald; es entfernt den Hauptschmutz. Der weitere Weichwasserwechsel hängt von der Temperatur des Wassers ab; je wärmer dieses ist, umso häufiger muß es gewechselt werden. Dafür wird der Weichgrad aber umso früher erreicht. Kalken oder Säuern des Weichwassers ist stets erwünscht; es ist notwendig bei Verarbeitung dumpfer Gerste und bei wärmerem Weichwasser. Das gekalkte oder gesäuerte Wasser gibt man als zweites und drittes Weichwasser, nachdem also die Gerste angeweicht ist und die Organismen Wasser aufgenommen haben und dadurch gegen das Antisepticum empfindlich geworden sind. Das Weichwasser gibt man am besten von unten, so daß das überlaufende Wasser den Schmutz am Überlauf abführen kann. Zwischen jedem Wasserwechsel läßt man das Weichgut mehrere Stunden ohne Wasser stehen. Vor dem jedesmaligen Wasserablassen ist die Luftwäsche zwecks Reinigung und Mischung in Gang zu setzen. Das Weichgut ist öfter auf Weichgrad zu prüfen; gegebenenfalls ist eine Wasserbestimmung vorzunehmen.

Für die Erlangung der Vollweiche gelten folgende praktischen Merkmale:

Das Korn soll sich über den Fingernagel biegen lassen, ohne zu brechen; dabei sollen sich die Spelzen vom Korn ablösen;

wenn man das Korn zwischen Daumen und Zeigefinger mit den Spitzen gegeneinander drückt, soll es sich zusammendrücken lassen und die Hülse soll dabei aufspringen;

das Korn soll sich leicht mit dem Nagel zerteilen und ohne Widerstand durchbeißen lassen,

das Korn soll sich in der Richtung der Furche leicht zerteilen lassen; die Bruchfläche soll glatt und bis auf eine kleine weiße Stelle in der Mitte durchweicht sein;

auf Holz gestrichen, soll das qucr geteilte Korn einen kreideähnlichen Strich hinterlassen.

3. Das Keimen der Gerste.

Die Vorgänge bei der Malzbereitung.

a) Morphologie und Embryologie des Gerstenkorns. Bei allen Gerstenarten, mit Ausnahme der nackten Gersten, ist das Korn von einer äußeren dicken Haut, der Spelze, bekleidet; sie ist ein Überbleibsel der Blüten-schutzhülle. Die Spelze, welche der von der Bauchfurche durchzogenen Seite anliegt, ist die obere Kornspelze (palea superior); sie wird von der der Rückenseite des Korns anliegenden Spelze, der unteren Kornspelze (palea inferior), umfaßt. Ihre Verlängerung nach oben bildet die Granne. Unterhalb der Spelze befinden sich die wahren Hüllblätter

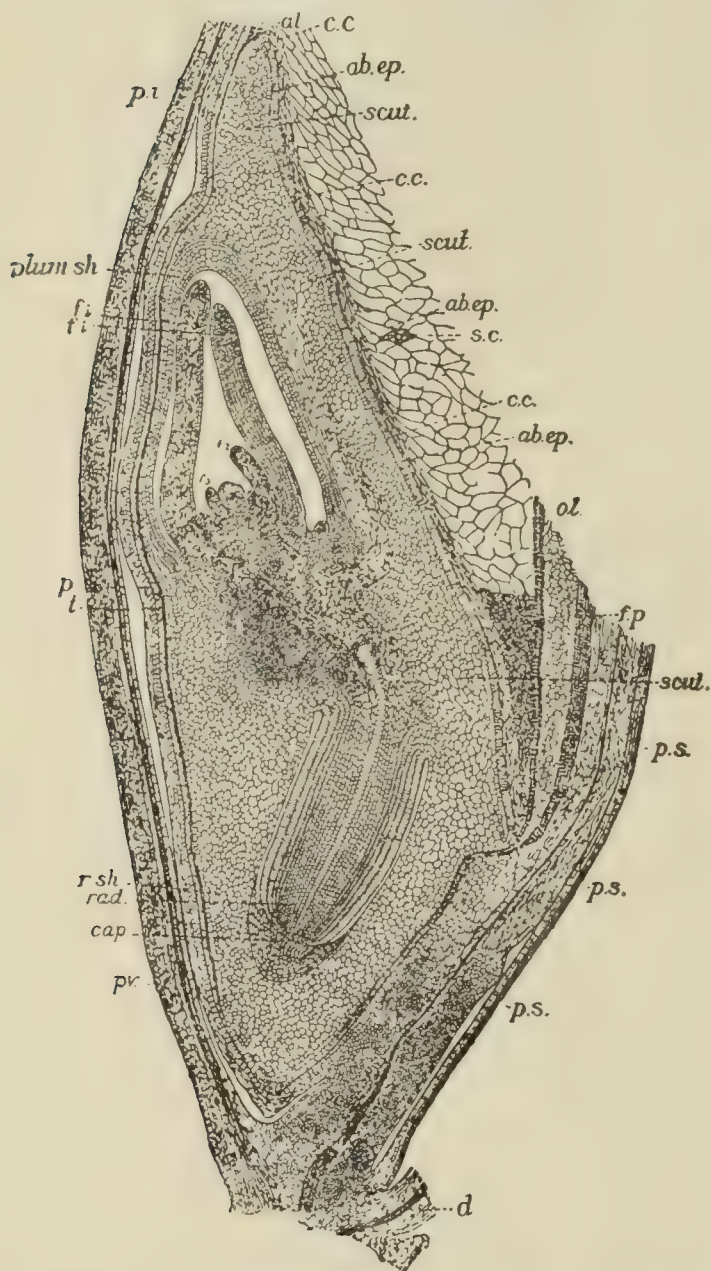


Abb. 213. Längsschnitt durch den unteren Teil eines Gerstenkornes.

al Aleuronschicht; ab ep Epithelschicht; scut Scutellum; sc Stärkezellen; cc Schicht entleerter Zellen; fp Pigmentschicht; ps obere Spelze; pi untere Spelze; d Basalborste; r cap Wurzelhaube; rad Wurzel; r sh Wurzelscheide; t Testa; p Pericarp; plum sh Blattscheide; f₁, f₂, f₃ Blattkeime (nach HOLZNER).

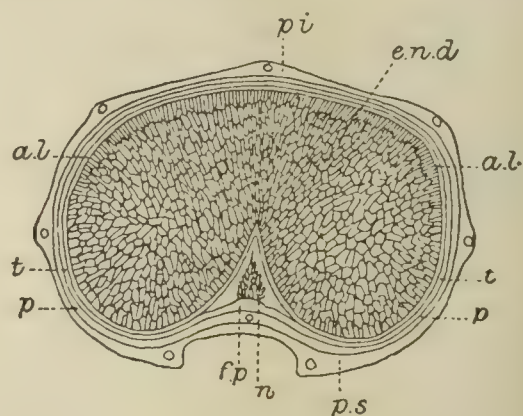


Abb. 214. Querschnitt durch ein Gerstenkorn.

n Reste des Nucleus; fp Schnitt durch die Pigmentschicht; ps palea superior; pi palea inferior; p Pericarp; t Testa; al Aleuronschicht; end Endosperm; n Basalborste (nach HOLZNER).

(Integumente) des Korns: das äußere Hüllblatt, das Pericarp, und das innere Hüllblatt, die Testa (s. Abb. 213 u. 214). Beide Hüllblätter bestehen aus mehreren Zelllagen. Die Testa ist halbdurchlässig, d. h. sie läßt nur Wasser diffundieren, keine Salze, weder in das Korn hinein, noch aus dem Korn heraus (s. Weichen).

Die beiden wesentlichen Teile eines Gerstenkorns sind der Embryo (Keimanlage) und das Endosperm (Mehlkörper). Die Keimanlage (im Längsschnitt in Abb. 213 dargestellt) macht etwa den dreißigsten Gewichtsteil des Korns aus.

Auf der dem Endosperm anliegenden Seite bildet der Embryo eine schildchenförmige Erhebung, das Schildchen oder Scutellum (Abb. 213 *scut*), das in enger Berührung mit dem Endosperm steht und als besonderes Aufsaugeorgan dient, durch das während der Keimung die in dem Endosperm aufgespeicherten Nährstoffe auf ihrem Weg zum Keimling hindurch müssen. Der Embryo wird von dem Endosperm getrennt durch die Epithelschicht (Aufsaugeepithel, Abb. 213 *abep*), das das Schildchen bedeckt. Die Grundflächen der säulenförmigen Epithelzellen stehen mit dem unterliegenden Gewebe des Schildchens in unmittelbarer Verbindung, während die entgegengesetzte Seite mit den Zellen des Endosperms in engster Berührung steht, jedoch nicht organisch mit diesem Gewebe verwachsen ist. Die Beziehungen zwischen dem Embryo und dem Endosperm sind rein parasitärer oder, besser gesagt, saprophytischer Natur. Das Epithelium transportiert den Nährstoff aus dem Endosperm zum wachsenden Keimling; doch teilt es diese Aufsaugetätigkeit mit den tiefer gelegenen Zellen des Schildchens, während die Eigenschaften, die es insbesondere physiologisch von den anderen Geweben unterscheiden, speziell sekretorischer Natur sind. Unmittelbar unter dem Schildchen und im engen organischen Zusammenhang damit befinden sich die hauptsächlichsten Achsenorgane, der Blattkeim (*plumula*) und der Wurzelkeim (*radicula*). Ersterer (Abb. 213 *f₁, f₂, f₃*) besteht aus vier rudimentären Blättchen, die in die Blattscheide (*plumsh*) angeschlossen sind, während der Wurzelkeim mit seiner Wurzelsäule (*rcap*) vollständig in die Wurzelscheide (*rsh*) eingebettet ist.

Das Endosperm, der Mehlkörper, besteht hauptsächlich aus einer Masse dünnwandiger Zellen, die mit in eine plasmatische Grundsubstanz eingebetteten Stärkekörnern angefüllt und untereinander mit einer jedenfalls kohlenhydratartigen Kittsubstanz verkittet sind. Die ganze Masse der stärkeführenden Zellen, also der eigentliche Mehlkörper, ist mit einer dreifachen Lage dickwandiger, rechteckiger Zellen, der sog. Aleuronschicht oder Kleberschicht, umgeben (Abb. 213 *al*), deren Inhalt hauptsächlich aus dichtgelagerten Aleuronkörnern und Fett besteht, die in eine protoplasmatische Grundmasse eingebettet sind. Das Aleuronlager tritt nirgends in den Embryo über.

Zwischen den stärkeführenden Teilen des Endosperms und dem Embryo ist eine verhältnismäßig dicke Lage leerer, zusammengepreßter Zellen (Abb. 213 *cc*), die dem Endosperm angehören. Diese Zellen sind während des letzten Wachstumsstadiums des Korns ihres Inhaltes entleert worden, als die Entwicklung des Embryos auf Kosten eines Teils der Stärkezellen des Endosperms vor sich ging.

b) Die Physiologie der Keimung. Die Keimbedingungen. Beim Inslebentreten des Gerstenkorns ernährt sich der Keimling zunächst von den Bestandteilen des Samens, den Reservestoffen; es ist das dasjenige Stadium im Leben der Pflanze, das man als Keimung bezeichnet. Die Keimung beruht zum Teil auf der Streckung vorhandener Zellen, zum Teil auf der Neubildung von Zellen; sie ist eine „Metamorphose ohne Stoffbildung“, die zu ihrer Einleitung und Unterhaltung die Erfüllung gewisser Bedingungen zur Voraussetzung hat; die Keimung ist gebunden an Feuchtigkeit, Wärme und Sauerstoff.

Die Feuchtigkeit wird dem Korn zugeführt in der Weiche. Das dem Korn zugeführte Wasser bringt die wasserlöslichen Reservestoffe in Lösung und transportiert sie gleichzeitig auf dem Wege der Osmose zum Keimling.

Die Keimung ist an gewisse Wärmegrade gebunden. Für Gerste ist das Temperaturminimum etwa 3–4°, das Maximum etwa 30°, das Optimum etwa 20°. Der Einfluß der Temperatur zeigt sich in der Geschwindigkeit, mit der sich die Stoffwechselvorgänge im keimenden Samen abspielen. Aufgabe des Mälzers ist es, diese Vorgänge nicht allzusehr zu verlangsamen, aber auch keinesfalls zu sehr zu beschleunigen; die Innehaltung bestimmter Temperaturgrenzen während des Keimens der Gerste auf der Tenne ist einer der springenden Punkte der Malzbereitung.

Die hauptsächlichste Kraftquelle für die Lebensbewegungen in der Pflanze ist die Atmung, die sich in Oxydationsvorgängen äußert, zu deren Durchführung Sauerstoff erforderlich ist. Keimpflanzen atmen besonders lebhaft und bedürfen vom ersten Augenblick an des Sauerstoffs. Beim Entziehen des Sauerstoffs hören die das Wachstum einleitenden und unterhaltenden molekularen Bewegungen in den Pflanzenzellen auf, die Strömungen des Protoplasmas kommen zum Stillstand. Dauert diese Unterbrechung längere Zeit, dann setzt die sog. „intramolekulare Atmung“ ein, bei der die Pflanze ihr Sauerstoffbedürfnis durch gewaltsame Zerkümmerung der eigenen Substanz deckt. Die dabei entstehenden Produkte sind Zellgifte, die schließlich zum Tod der Keimpflanze führen.

Die Aktivierung des Sauerstoffs der Luft geschieht durch gewisse Enzyme, die Oxydasen. Als Endprodukte der Atmung treten Kohlensäure und Wasser auf, die entstehen durch Oxydation der Kohlenhydrate und des Fettes des Gerstenkorns. Den hierdurch bedingten Verlust an Extraktstoffen, Atmungsverlust, bezeichnet man als „Mälzungsschwand“. Ist die Sauerstoffzufuhr auf der einen Seite zur Unterhaltung der Keimung absolut notwendig, so wird der Mälzer andererseits die Lüftung auf das zulässig geringste Maß zu bemessen haben, um den durch die Atmung entstehenden Mälzungsschwand möglichst niedrig zu halten; er beträgt durchschnittlich 5 %.

Auch aus einem anderen Grunde noch soll beim Keimenlassen der Gerste mit der Sauerstoffzufuhr haushälterisch umgegangen werden: mit der Atmung parallel läuft das Wachstum; je intensiver die Atmung ist, umso schneller vollzieht sich das Wachstum. Für den Mälzer ist aber das Wachstum nur Mittel zum Zweck; es sollen damit Schritt halten die chemischen Veränderungen, die sich im Korninnern abspielen, die zu der sog. Auflösung führen, die die Gerste in Malz überführen. Könnte man „Auflösung“ erzielen ohne jegliche Sauerstoffzufuhr, also ohne Atmung, so wäre das die billigste und rationellste Mälzungsmethode. Da bei reichlicher Sauerstoffzufuhr, also bei kräftiger Atmung, die Substanzerstörung (Mälzungsschwand) aber nicht gleichen Schritt hält mit der „Auflösung“, sondern dieser weit vorausseilt, so muß der Mälzer dafür Sorge tragen, daß die Atmung nur langsam vor sich geht, die Sauerstoffzufuhr also eine beschränkte ist.

Bei der Atmung wird Wärme entwickelt; je intensiver die Atmung, umso mehr Wärme wird frei, umso hitziger wird die wachsende Gerste. Da beim Mälzen gewisse Temperaturen nicht überschritten werden sollen, so macht sich auch aus diesem Grunde nur eine auf das zulässig geringste Maß beschränkte Luftzufuhr notwendig.

Kohlensäure wirkt atmungshemmend; ebenso verlangsamt sie die Keimung und bringt sie bei einem Kohlensäuregehalt der Luft von etwa 20 % ganz zum Stillstand. Im Anfang der Keimung ist also für die Entfernung der Kohlensäure und deren Ersatz durch Sauerstoff Sorge zu tragen. Im fortgeschrittenen Stadium der Keimung reagiert der wachsende Keimling nicht mehr so empfindlich auf die Kohlensäure. Man mache davon sehr nützlichen Gebrauch, indem man von einem gewissen Zeitpunkt ab das wachsende Korn nicht mehr stark lüftet, sondern es längere Zeit in der Kohlensäureatmosphäre beläßt, die sich infolge der Atmung des Korns gebildet hat. Die Atmung wird dadurch zwar erheblich herabgesetzt; diese ist jedoch in den späteren Stadien des Mälzens nicht mehr in dem Maße wie im Anfang notwendig.

Sauerstoff ist nötig zur Entwicklung der Enzyme im keimenden Korn. Da eine Hauptaufgabe des Mälzens die Bildung der Enzyme ist, so ist auch aus diesem Grunde Sauerstoffzufuhr nötig. Da aber die Enzyymbildung bereits am 4. bis 5. Keimtage abgeschlossen werden kann, so steht auch in dieser Beziehung nichts im Wege, im Verlauf des Mälzens die Sauerstoffzufuhr zu beschränken.

Aus allem geht hervor, daß die sachgemäße Versorgung des wachsenden Gerstenkorns mit Sauerstoff eine Hauptaufgabe des rationell arbeitenden Mälzers ist, der nicht nur die Absicht hat, ein gutes Malz zu fabrizieren, sondern jeden unnötigen Fabrikationsverlust zu vermeiden.

Das Licht ist bei der Keimung, wie sie sich in der Mälzerei vollzieht, nicht nötig. Viele Malzkeller haben überhaupt kein Tageslicht, und in anderen hält man es durch Anstreichen der Tennenfenster mit blauer Farbe ab. Es ist das eine rein empirische Maßnahme, aber vielleicht kommen dem blauen Licht besondere Wirkungen auf Wachstum und Enzyymbildung zu.

c) Die Vorgänge während der Keimung. Der Keimling der Gerste bedarf zu seiner Ernährung in der Hauptsache dreier Gruppen von Substanzen; Kohlenhydrate, Eiweißstoffe und Salze. Diese Stoffe müssen ihm in wasserlöslicher, diffusibeler Form zugeführt werden. Obwohl das Gerstenkorn reich ist an diesen Stoffen, so sind sie zunächst doch für die Ernährung des Keimlings und für die Unterhaltung des Keimvorganges nicht geeignet, weil sie zum weitaus größten Teil nicht wasserlöslich und nicht diffusibel sind.

Jedes Gerstenkorn enthält von Hause aus kleine Mengen dieser Substanzen in wasserlöslicher und diffusibeler Form, insbesondere Rohrzucker, der in der Nähe des Keimlings aufgespeichert ist. Bei der Wasseraufnahme in der Weiche geht dieser Zucker in Lösung, wandert zum Keimling, diffundiert in dessen Zellen und regt sie zum Wachstum an. Der Keimling tritt ins Leben. Bald ist aber der Zuckervorrat erschöpft, und der Keimling müßte sein junges Leben wieder beschließen, wenn er in diesem Stadium nicht schon die Fähigkeit besäße, sich die zur Fortsetzung seines Wachstums nötigen Nährstoffe selbst zu bereiten. Das geschieht durch die Bildung und Ausscheidung der Enzyme oder löslichen Fermente, die ausschließlich die Aufgabe haben, die unlöslichen bzw. nicht diffusibeln Reservestoffe des Korns in wasserlösliche und diffusibele Nährstoffe überzuführen. Jeder der drei hauptsächlichsten Reservestoffe benutzt zu seiner Löslichmachung ein besonderes Enzym: Die Stärke wird durch Diastase in Zucker, die Eiweißstoffe durch Peptase in einfachere Körper, wie Albumosen, Peptone und Amido- bzw. Aminokörper, und die organischen Phosphorsäureverbindungen (Phytin) durch die Phytase in mineralische Phosphate übergeführt.

Die Stärke ist in die stärkeführenden Zellen eingeschlossen und der Diastase nicht leicht zugänglich. Die Lösung der Zellwände dieser Zellen besorgt ein weiteres Enzym, die Cytase. Die Fette des Gerstenkorns spaltet die Lipase und die Sauerstoffübertragungsvorgänge bestreitet die Oxydase.

Die Veränderungen, die das Gerstenkorn durch die Tätigkeit der Enzyme und das damit Hand in Hand gehende Wachstum erfährt, sind mannigfacher Art; sie erstrecken sich sowohl auf den anatomischen Bau des Gerstenkornes, als auch auf seine stoffliche Zusammensetzung. Die Veränderungen in letzter Beziehung sind in erster Linie wichtig für die Überführung der Gerste in Malz.

Die anatomischen Veränderungen des Gerstenkornes beim Keimen. Die ersten Anzeichen morphologischer Veränderungen beobachtet man an der Wurzelkeimanlage. Zunächst streckt sich das Hauptwürzelchen im Vegetationspunkt; dann dehnen sich die Zellen der Wurzelscheide. Die Frucht- und Samenhaut spannt sich und berstet. Die dem Korn anliegenden Spelzen werden durchbrochen an der Stelle, mit der sie in der Ähre festgewachsen waren, zwischen beiden tritt die Wurzelscheide hervor: das Korn „spitzt“ oder „äugelt“. Nach kurzer Zeit werden die Zellen der Wurzelscheide zerrissen, und es treten dann mehrere, 2–5, Würzelchen heraus: das Korn „gabelt“.

Der Blattkeim besteht aus einer Anzahl tütenförmig ineinander geschachtelter Blattanlagen. Er durchbricht beim Keimen mit seinem obersten Blatt die Testa, drückt das Schildchen zur Seite und schiebt sich mit der Stammachse zwischen Testa und Pericarp nach dem Spitzenende des Kornes. Läßt man den Blattkeim lang genug wachsen, so tritt er am Spitzenende des Kornes zutage. Beim Mälzen läßt man die Entwicklung des Blattkeimes so weit nicht kommen; der Mälzer nennt die aus dem Korn herausgewachsenen Blattkeime wegen ihrer geschwungenen Form „Husaren“. Ein Malz mit vielen „Husaren“ ist ein schlechtes Braumalz.

Die chemischen Veränderungen im Gerstenkorn beim Mälzen. Wohl alle chemischen Veränderungen, die sich im Gerstenkorn beim Keimen abspielen, sind auf die Wirkung von Enzymen zurückzuführen. Diese Enzyme sind zum Teil schon im Gerstenkorn ausgebildet, zum Teil entwickeln sie sich beim Keimen, so z. B. die stärkelösende Diastase.

Die Vorgänge im keimenden Gerstenkorn spielen sich in folgender Weise ab: Als erstes Enzym, dessen Tätigkeit man an den Veränderungen, die es bewirkt, beobachten kann, tritt die Cytase, das zellstofflösende Enzym, auf. Ihre Wirkung macht sich zunächst an der Cellulose der entleerten Zellschicht (Abb. 213 cc) bemerkbar, die alsbald vollständig zersetzt und aufgelöst wird. Dieser Vorgang greift bald über auf die Zellwände der stärkeführenden Zellen im Endosperm und pflanzt sich allmählich durch das ganze Korn fort bis zur Spitze. Solange die Zellwände der stärkeführenden Zellen noch unversehrt sind, bleiben die Stärkekörner unverändert. An den Stellen, an denen diese Veränderungen der Zellwände platzgegriffen haben, verliert das Gerstenendosperm seine harte Struktur, es wird mehlig, zerreiblich, es bekommt „Auflösung“. Diese „Auflösung“ tritt zuerst unmittelbar unter dem wachsenden Blattkeim auf, hat aber mit diesem nichts zu tun, sondern diese Erscheinung rührt daher, weil die Zellen in diesem Teil des Kornes die jüngsten in der Entwicklung und ihre Zellwände infolgedessen gegen das zellstofflösende Enzym am wenigsten widerstandsfähig sind. Schreitet die Auflösung nicht bis zur Spitze fort, so bleibt diese hart (Malz mit „harten Spitzen“). Die stark verdickten Zellwände der Aleuronschicht werden während der relativ kurzen Keimperiode überhaupt nicht angegriffen.

Nicht alle Gersten erhalten gleich leichte „Auflösung“: es gibt „sich leicht lösende“ und „sich schwer lösende“ Gersten. Von Einfluß sind in dieser Beziehung die Größe des Gerstenkornes, Klima, Boden, Düngung, ferner die Menge und Art der Eiweißstoffe der Gerste; eiweißreiche Gersten „lösen“ sich schwerer als eiweißarme.

Von sehr großer Bedeutung bei der Überführung der Gerste in Malz sind die Veränderungen, die die stickstoffhaltigen Körper der Gerste, die man mit dem Sammelnamen „Eiweißstoffe“ belegt, erfahren. Ein Teil dieser Stickstoffsubstanzen ist bereits im Gerstenkorn in löslicher Form enthalten; der größte Teil ist unlöslich und wird beim Mälzen auch nur zu einem Teil in lösliche Verbindungen übergeführt. Gar nicht angegriffen wird beim Mälzen das Klebereiweiß der Aleuronschicht. Der Abbau der „Eiweißstoffe“ ist ebenfalls ein enzymatischer Vorgang; man bezeichnet das Enzym, das den Eiweißabbau besorgt, als Peptase; doch sind Anzeichen dafür vorhanden, daß im keimenden Gerstenkorn zwei eiweißspaltende Enzyme tätig sind, eines, das die hochmolekularen unlöslichen Eiweißstoffe zu wasserlöslichem Eiweiß, Albumosen und Peptonen abbaut, die Peptase im engeren Sinne des Wortes, und eines, das die weitere Spaltung dieser Eiweißabbauprodukte bis herunter zu den Amid- und Aminosäuren durchführt, die Tryptase.

Bezüglich ihrer physiologischen Bedeutung kann man zwei Arten von Eiweiß im Gerstenkorn unterscheiden: das physiologische oder Reserveeiweiß und das histologische Eiweiß. Ersteres liegt unter der Aleuronschicht und ist dort in großen Mengen angehäuft; bei eiweißreichen Gersten ist in diesen Eiweißlagern die Stärke ganz verdrängt; bei eiweißarmen Gersten sind diese Lager weniger umfangreich und noch in verschiedenem Grade von Stärkekörnern durchsetzt. Die Schwankungen im Eiweißgehalt der Gersten entfallen zumeist auf das Reserveeiweiß. Beim Mälzen wird in erster Linie dieses Eiweiß abgebaut. Die Abbauprodukte dienen zum Teil der Ernährung der wachsenden Achsenorgane, zum Teil werden sie im Korn aufgespeichert, gehen später beim Maischen in Lösung und bilden in der Würze die Stickstoffnahrung für die Hefe bzw. tragen zur Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit des Bieres bei.

Im Mehlkörper des Gerstenkornes befindet sich das plasmatische Eiweiß, in das die Stärke eingebettet ist, das histologische Eiweiß. Es spielt die Rolle eines Gerüststoffes; inwieweit es beim Mälzen durch die Peptase angegriffen wird, ist noch nicht so sichergestellt wie für das Reserveeiweiß. Zum größten Teil bleibt es sicher unlöslich.

Die Gummi- und Pektinstoffe, die die Kittsubstanz zwischen den stärkeführenden Zellen ausmachen, werden beim Mälzen ebenfalls auf enzymatischem Wege in wasserlösliche Kohlenhydrate übergeführt, die der Ernährung des Keimlings dienen und die Atmung unterhalten, wenigstens so lange, bis die Mälzungs Vorgänge so weit gediehen sind, daß die Diastase imstande ist, die Stärke anzugreifen und in Zucker überzuführen.

Auch das Fett der Gerste wird durch ein Enzym, die Lipase, gespalten und zum Teil veratmet. Es tritt eine Spaltung in Glycerin und freie Fettsäuren ein; die Menge des Cholesterins und des Lecithins steigt beim Keimen. Diese Veränderungen erleidet nur das Fett des Schildchens; das Fett des Aleurons wird nicht angegriffen.

Die „Mineralstoffe“ der Gerste erleiden ebenfalls weitgehende Veränderungen, in erster Linie die Phosphorsäureverbindungen. Diese sind in der Gerste in der Hauptsache in organischer Verbindung als Inositphosphorsäure gebunden an verschiedene Basen (Phytin). Beim Mälzen wird diese Verbindung durch ein Enzym, die Phytase, gespalten in Inosit und mineralphosphorsaure Salze.

Der „Säuregehalt“ der Gerste nimmt beim Mälzen zu. Es bilden sich organische Säuren, die aber zu Salzen gebunden werden. Das Malz enthält keine freien organischen Säuren. Die Säurezunahme beim Mälzen, besser gesagt, die Erhöhung der Acidität beruht wohl ausschließlich auf der Löslichmachung der Phosphorsäure und Bildung von sauren Phosphaten.

Die Bildung der Enzyme beim Mälzen. Einer der wichtigsten Vorgänge, die sich beim Mälzen abspielen, ist die Bildung des stärkeabbauenden Enzyms, der Diastase. Nach den Untersuchungen von CHRZASZCZ (*W. Brauerei* 1913, 538) entwickeln sich beim Keimenlassen der Gerste nebeneinander drei diastatische Kräfte: die stärkelösende, die stärkeextrahierende und die stärkeverzuckernde Kraft. Die stärkelösende und die stärkeverzuckernde Kraft entwickeln sich unabhängig voneinander. Ihre Entstehung hängt von der Zeit der Keimung und der Temperatur und der Feuchtigkeit, bei der die keimende Gerste gehalten wird, ab. Auch die Lüftung ist von entschiedenem Einfluß.

Die Tätigkeit der Diastase beim Mälzen ist zwar, an der Leistung gemessen, verhältnismäßig gering. Es wird in der Hauptsache von der Stärke nur so viel in Zucker übergeführt, als zur Atmung und Ernährung der Achsenorgane notwendig ist. Die Diastase ist aber das Enzym, das beim Maischen d. h. bei der Überführung des Malzes in Würze, die Hauptarbeit zu leisten hat, nämlich die Überführung der unlöslichen Stärke in lösliche Abbauprodukte, Maltose und Dextrin.

Die Gerste enthält bereits Diastase, die aber nur im stande ist, gelöste Stärke zu verzuckern, nicht aber ungelöste Stärke, wie sie im Gerstenkorn vorhanden ist, zu lösen; es fehlt ihr also die stärkelösende diastatische Kraft, die erst während des Mälzens neu gebildet wird. Der wachsende Gerstenkeimling braucht aber zu seiner Lebenstätigkeit Zucker, der aus der Reservestärke gebildet werden muß, sobald der kleine Vorrat an Reservezucker, der in jedem Gerstenkorn enthalten ist, verbraucht ist. Das geschieht durch die beim Keimen sich entwickelnde stärkelösende diastatische Kraft.

Der Gerstenkeimling ist mit dem Mehlkörper nicht organisch verwachsen, er ist zu seiner Entwicklung keineswegs auf diesen angewiesen. Man kann die Gerstenkeimlinge von der Gerste trennen und sie an Stelle des Endosperms der Gerste auf anderen Getreideendospermen, auch auf künstlichem Nährboden wachsen lassen.

Die Gerstenkeimlinge enthalten keine Diastase; kultiviert man sie aber auf Wasser oder auf Nährgelatine, so enthalten bereits nach einem Tage sowohl die Keimlinge, als auch die Nährboden stärkelösende Diastase. Die Diastase bildet sich also aus gewissen Reservestoffen des Keimlings, ihre Bildung ist also nur ein sekretorischer Vorgang.

Sobald die Keimung beginnt, scheidet der Embryo Diastase aus, die in das Endosperm des Gerstenkornes hinüberdiffundiert und dort rasch die Stärkekörner unterhalb des Schildchens angreift. Läßt man isolierte Keimlinge, mit dem Schildchen auf Nährgelatine, die fein verteilte Stärkekörner enthält, aufgedrückt, wachsen, so sieht man, daß die Auflösung dieser Stärkekörner zuerst an der Berührungsstelle des Schildchens mit der Gelatine vor sich geht. Die diastatische Kraft ist eine Lebenserscheinung des Keimlings. Werden die Keimlinge, ehe man sie auf die Gelatine bringt, mit Chloroform behandelt, so ist keine Einwirkung auf die Stärke zu beobachten.

Die Ausscheidung der Diastase geht im Epithel (Abb. 213 *ab ep*) vor sich, das sich dadurch von allen anderen Geweben wesentlich unterscheidet. Alle Veränderungen, die sich im Endosperm abspielen, nehmen ihren Ursprung in den unmittelbar unterhalb des Epithels belegenen Teilen. Kultiviert man Keimlinge mit und ohne Epithel auf stärkehaltiger Nährgelatine, so werden im ersten Falle die Stärkekörner nach kurzer Zeit aufgelöst, in letzterem Falle verlieren die Keimlinge ihre Fähigkeit, Stärkekörner anzugreifen, ganz und gar.

Die Abscheidung der Diastase durch das Epithel wird durch die Anwesenheit geringer Mengen Säure begünstigt, jedoch nicht durch die Gegenwart von Stärkekörnern oder löslicher Stärke. Die Anwesenheit leicht assimilierbarer Kohlenhydrate hemmt jedoch die Ausscheidung der Diastase vollständig. Läßt man Gerstenkeimlinge auf Gelatine wachsen, die Rohrzucker oder ein anderes assimilierbares Kohlenhydrat enthält, so scheidet das Epithel überhaupt keine Diastase aus. Läßt man ein Gerstenkorn bei dauernder Ernährung des Keimlings mit Rohrzucker keimen, so bleibt es hart wie vor der Keimung, es wird nicht in Malz verwandelt.

Beim Keimenlassen der Gerste tritt die durch das Epithel ausgeschiedene Diastase in das Endosperm über, durchdringt dieses und wirkt dabei auf die Stärkekörner ein, die vorher durch die ebenfalls durch das Epithel ausgeschiedene Cytase von ihrer Zelloberfläche befreit worden sind. So geht eine stetige Bildung und Anhäufung von Diastase vor sich, und so ist es zu erklären, warum die Keimlingshälften des Malzes erheblich reicher sind an Enzymen als die Spitzenenden.

Die ersten Anzeichen der Einwirkung der Diastase auf die Stärke machen sich in Form kleiner Grübchen auf der Oberfläche der Stärkekörner bemerkbar; diese Grübchen wachsen an Zahl und Tiefe; schließlich erscheinen radiale Spalten, und die konzentrischen Schichten trennen sich mehr und mehr voneinander. Schließlich verschwindet das Stärkekorn ganz, es ist in Zucker übergeführt, der teils die Atmung unterhält, teils zur Ernährung des Keimlings dient. Im ganzen gehen auf diese Weise, je nach der Arbeitsmethode, 4–7% Stärke verloren.

Aber nicht aller Zucker, der auf diese Weise gebildet wird, wird immer verbraucht; er häuft sich im Korn an, bald mehr, bald weniger, je nach der Arbeitsweise, u. zw. in der Form von Rohrzucker, einem Umlagerungsprodukt der durch die Diastase aus der Stärke gebildeten Maltose.

Diese Einwanderung von Rohrzucker in die Gebilde des Keimlings hängt aufs engste zusammen mit dem Auftreten von Stärkekörnern in den Geweben des Embryos, der im reifenden und reifen Zustand stärkefrei ist. Diese Stärkekörner sind durch Kondensation aus dem Rohrzucker entstanden; sie zeigen sich bald in allen Teilen des Embryos. Man nennt diese Stärke „transitorische“ Stärke, weil sie keinen Bestand hat, sondern wieder gelöst und in Zucker verwandelt wird, als welcher sie in andere Zellen wandert. Da in den wachsenden Achsenorganen, in denen die transitorische Stärke auftritt, keine stärkelösende Diastase, wie im Endosperm, enthalten ist, sondern nur stärkeverzuckernde Diastase, wie im Gerstenkorn, so ist anzunehmen, daß die transitorischen Stärkekörner noch nicht die Kondensation der Reservestärke im Endosperm erfahren haben, vielmehr ein Gebilde darstellen von den chemischen Eigenschaften der löslichen Stärke, die ja bekanntermaßen von der Gerstendiastase verzuckert wird. Sie verschwinden dann auch, im Gegensatz zur Reservestärke, ohne vorher korrodiert zu werden. Man hat diese Diastase, die die transitorische Stärke verzuckert und offenbar identisch ist mit der Diastase der Rohfrucht, mit dem Namen „Translokationsdiastase“ belegt, im Gegensatz zu der vom Epithel ausgeschiedenen und im Endosperm aufgespeicherten Diastase, die man „Sekretionsdiastase“ nennt. Möglicherweise ist die Translokationsdiastase identisch mit der Gerstendiastase.

Die praktischen Gesichtspunkte bei der Malzbereitung.

Die Arbeitsweise, die man beim Keimenlassen der Gerste zu befolgen hat, ist von vielerlei Faktoren abhängig: von der Art, der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Gerste, der Beschaffenheit der Mälzereieinrichtungen, von der Jahreszeit und Temperatur und nicht zuletzt von dem Biertypus, zu dem das zu bereitende Malz verwendet werden soll. Immerhin aber lassen sich gewisse große Gesichtspunkte aufstellen, nach denen man, soweit es die Verhältnisse und Fabrikationsbedingungen gestatten, sich richten muß.

Beim Mälzen laufen zwei Vorgänge nebeneinander: Stoffveränderung und Stoffverbrauch. Die Stoffveränderung bedingt die Überführung der Gerste in Malz; sie ist so zu leiten, daß ein Malz von bestimmter und gewünschter Eigenart erzielt wird. Die Stoffveränderungen, die sich beim Mälzen abspielen, beruhen auf der Wirkung der Enzyme. Diese in den nötigen Mengen zu bilden und sie in richtigem Maße arbeiten zu lassen, ist die Aufgabe des Mälzers nach der qualitativen Seite.

Leider kann man die Stoffveränderungen im keimenden Gerstenkorn noch nicht durchführen ohne beträchtlichen Stoffverlust (Atmung). Die Aufgabe eines rationellen Mälzens muß es aber sein, die Atmung auf das tunlichst geringste Maß im wachsenden Gerstenhaufen zu beschränken, d. h. die Lebenstätigkeit des Kornes nur insoweit zu unterstützen, als zur Unterhaltung derjenigen Vorgänge im Korn nötig ist, die für die Überführung der Gerste in Malz vom erstrebten Typus wichtig sind, also vor allen Dingen soweit, als zur Bildung der Enzyme, derjenigen Stoffe, die die ganze Mälzarbeit leisten, erforderlich ist. Sind die Enzyme in genügender Menge gebildet, so ist die Atmung des Kornes, also ein eigentliches aktives Leben, nicht mehr in vollem Maße nötig, denn die Auflösungsenzyme arbeiten nur chemisch und ohne Mitwirkung des Sauerstoffes. Man muß also in der Richtung arbeiten, daß man die Mälzarbeit in zwei Phasen zerlegt: eine erste, die biologische Phase der Enzyymbildung, in der Sauerstoffzufuhr und Atmung in reichlichem Maße notwendig und Stoffverlust also unvermeidlich ist, und eine zweite, chemische Phase der Enzymarbeit, bei der Sauerstoffzufuhr in erheblich geringerem Maße nötig ist und bei der wir also alle Mittel in Anwendung bringen müssen, um eine unnötige Lüftung des Keimgutes zu vermeiden.

Auch nach anderer Richtung hin findet noch Stoffverbrauch statt, nämlich durch die Keimbildung. Die Wurzelkeime gehen ganz vom Malz ab, finden allerdings noch eine entsprechende Verwendung als Viehfutter, so daß dieser Verlust kein absoluter ist wie der Atmungsverlust; die Blattkeime bleiben zwar dem Malz erhalten und gelangen mit zum Vermaischen; sie liefern aber viel weniger Extrakt als die Stoffe des Endosperms, aus denen sie entstanden sind.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Malzes hängen nun keineswegs eng zusammen mit der Länge des Keimgewächses. Man kann Malze herstellen mit weitgehender Modifikation („Auflösung“) bei kurzem Wurzel- und Blattkeimgewächs; andererseits können Malze mit schlechter „Auflösung“ sehr wohl mit langem Wurzel- und Blattkeimgewächs erzeugt werden. Es ist die Aufgabe des Mälzers, die „Auflösung“ soweit als möglich unabhängig zu machen von dem Gewächs.

Der Grad der Auflösung, der beim Mälzen anzustreben ist, ist nicht bei allen Malzgattungen derselbe. „Münchener“ und „Dortmunder“ Malz, das erstere ein dunkler, das zweite ein heller Malztypus, erfordern eine gute bis reichliche Auflösung, böhmisches Malz oder „Pilsener“ Malz, der gebräuchlichste helle Malztypus, erfordert knappere Auflösung; bei diesem wäre eine sehr gute Auflösung sogar direkt fehlerhaft. Übermäßig weitgelöste „Pilsener“ Malze nennt man „zu gute“ Malze; es sind schlechte Malze. Sie verarbeiten sich zwar im Sudhaus recht gut, geben relativ hohe Ausbeuten und schnell klärende, aber wenig vollmundige und schlecht schaumhaltige Biere. Für mittel- und schwachprozentige Biere eignen sie sich ganz und gar nicht.

„Unterlöste“ Malze werden auch vielfach als mangelhaft angesehen, sind es jedoch auf keinen Fall in dem Maße und sind auch in ihren Folgen nicht so bedenklich wie „überlöste“ Malze; man muß ihre Eigenart nur kennen und ihr bei der Verarbeitung im Sudhaus durch geeignete Maischverfahren Rechnung tragen.

Malze mit zu langem Blatt- und Wurzelkeimgewächs nennt man „überwachsen“; doch hat die Länge des Gewächses so ohne weiteres nichts mit dem „Auflösungsgrad“ zu tun; oft sind überwachsene Malze auch überlöst; es gibt aber auch überwachsene Malze mit schlechter Auflösung, ebenso wie es kurzgewachsene Malze mit tadelloser Auflösung gibt. Die überlösten Malze sind meistens „Blender“; sie werden vielfach in ihrer Güte überschätzt, während man kurzgewachsene Malze mit weniger guter Auflösung oft zu schlecht beurteilt.

Wachstum und „Auflösung“ sind die Folgeerscheinungen der Tätigkeit der Enzyme. Die Wirkung der Enzyme hängt von verschiedenen Faktoren ab: in erster Linie von der Temperatur und der im keimenden Gerstenkorn vorhandenen Wassermenge. Sie ist umso schneller und weitgehender, je wärmer und wasserreicher der wachsende Gerstenhaufen, umso langsamer und weniger weitgehend, je kälter und wasserärmer der Haufen ist. Je nachdem man kalt oder warm mälzt, spricht man von „kalter“ oder „warmer Haufenführung“, oder vom Mälzen auf „kalten“ oder „warmen Schweiß“; je nachdem man mit weniger oder mehr Wasser mälzt, spricht man von „trockner“ oder „nasser“ Haufenführung.

Für helle Malze von „böhmischem“ Typus ist unter allen Umständen die kalte und trockene, für „Dortmunder“ Malz im Prinzip ebenfalls die kalte und trockene Haufenführung am Platz. Bei der Herstellung von Münchener Malz muß man schon auf nassere Haufenführung arbeiten, d. h. die Gerste mit Vollweiche aus dem Weichstock bringen und nach anfänglich ebenfalls kühler Haufenführung zum Schluß, besonders im Stadium des „Greifenlassens“ in der Temperatur etwas höher gehen.

Die warme Haufenführung hat bei der Herstellung hellen Malzes mehrere große Nachteile. Sie verursacht, besonders wenn man die Temperatur des warmen Haufens nicht allzu hoch steigen lassen will und zwecks Abkühlung durch häufigeres „Widern“ (Wenden) intensiv lüften muß, einen ungleich höheren Mälzungsschwand als die kalte Führung. Ferner hat durch „warme Führung“ erzeugtes Grünmalz einen höheren Zuckergehalt als kalt geführtes; es wird mehr Zucker gebildet als ver-

braucht wird. Zuckerreiche Grünmalze fangen aber auf der Darre leichter Farbe und zwingen infolgedessen zu niedrigeren Abdarrtemperaturen, was besonders bei der Herstellung böhmischer Malze ein Fehler ist.

Warm geführte Malze sind ungleichmäßiger als kalt geführte. Sie sind oft im Keimlingsende überlöst, im Spitzenende noch hart und ungemälzt. Bei der warmen Haufenführung werden die Eiweißstoffe weiter abgebaut als bei der kalten Führung. Geht dieser Vorgang zu weit, so entbehren die Biere der vollmundigen und schaumbildenden Eiweißstoffe (Albumosen), schmecken leer und haben keinen Schaum. Warm geführte Malze sind enzymreicher als kalt geführte. Grünmalze, die zu dunklem Malz verarbeitet werden, die also sehr hoch abgedarrt werden müssen und dabei viel an enzymatischer Kraft einbüßen, muß man enzymreicher herstellen, also wärmer führen. Bei hellen Malzen wäre dies ein Fehler, weil diese sonst zu enzymreiche Darrmalze liefern, die im Sudhaus zu weit verzuckern und peptonisieren und zu hoch vergorene, dünnschmeckende, schaumlose Biere liefern.

Die kalte Haufenführung, die also viele Gründe für sich hat, ist aber nur dann erfolgreich, wenn man sie auf natürliche Weise durchführen kann und nicht durch häufiges Widern und damit verbundenes Kühlen künstlich erzwingen muß.

Die heutigen, gut genährten, eiweißarmen Gersten lassen sich leicht kalt führen; „hitzige“ Gersten sind sehr selten. Von grundlegender Bedeutung für die kalte Haufenführung ist die Behandlung der Gerste in der Weiche. Hier muß durch fleißigen Wasserwechsel und ausgiebige Luftzufuhr die intramolekulare Atmung verhütet und das Korn möglichst lebenskräftig und frisch ausgeweicht werden. Auch die auf der Gerste sitzenden Pilze und Bakterien können durch ihre Lebenstätigkeit Wärme erzeugen und die kalte Haufenführung erschweren. Sie werden niedergehalten durch Behandlung der Gerste in der Weiche mit Kalkwasser oder verdünnter Mineralsäure.

Da der Wassergehalt des Keimgutes ebenfalls mitbestimmend ist für die Temperatur beim Mälzen, müssen die Gersten, die „kalt“ gemälzt werden sollen, auf „Nichtvollweiche“ geweicht werden. Man muß aber dann dafür Sorge tragen, daß dem Haufen das Wasser nicht zu frühzeitig, solange die Enzyme noch nicht in genügender Menge entwickelt sind, zu knapp wird. Dies kann man erreichen, indem man den Haufen nicht zu oft und nicht zu luftig „widert“, sondern wenn man dem Korn Zeit läßt, das Atmungswasser, das sich als sog. „Schweiß“ auf ihm niederschlägt, wieder aufzusaugen. Wird der Haufen trotzdem zu früh trocken, so muß er künstlich befeuchtet, „gespritzt“ werden. Das darf jedoch nur in den ersten Tagen geschehen; in späteren Stadien richtet es meistens nur Schaden an.

Im Prinzip ist für alle Malze kalte und trockene Haufenführung die Regel; die Abweichungen, die bei der Herstellung der Malze vom Pilsener Typus einerseits und vom Dortmunder und Münchener Typus andererseits zur Geltung zu bringen sind, sollen nur Gradunterschiede sein.

Von der Art der Führung des Malzes ist die Keimdauer abhängig. Für diese kann man keine ein für alle Male gültige Grenze festsetzen. Sie hat sich ausschließlich zu richten nach dem Grad der Auflösung, den das Malz am Schluß der Keimung besitzen soll. Die Dauer der Lösung hängt von der Art, Herkunft, Kultur der Gerste, Witterungseinflüssen, Zusammensetzung u. a. m. ab. Sobald der erwünschte Auflösungsgrad erreicht ist, muß die Keimung unterbrochen werden. Bei Dortmunder und Münchener Malzen ist eine zu frühzeitige Unterbrechung in fast allen Fällen schädlich, nicht aber unter allen Umständen bei Malzen von böhmischem Charakter, die weit eher eine Unterlösung als eine Überlösung vertragen.

Die Grünmalzbereitung auf der Tenne von der praktischen Seite.

Nachdem die Gerste in der Weiche die „Quellreife“ erlangt hat, wird sie ausgeweicht und auf die Tenne befördert. Dies geschieht derart, daß entweder das Weichgut mit der Schaufel aus der Weiche herausgeworfen und mittels Kippwagen auf die Tenne verfahren, oder in größeren Betrieben samt Weichwasser auf die Tenne gepumpt wird. Hier wird das Weichgut in hohen, viereckigen Haufen aufgesetzt und heißt jetzt Naßhaufen. Weicht man mittels Luftwasserweiche und keimt die Gerste schon in der Weiche oder doch bald nach dem Ausweichen, dann breitet man sie gleich dünner aus. Sie trocknet in den nächsten Stunden unter öfterem „Widern“ (Umschaufeln) gleichmäßig ab. Der Haufen heißt jetzt Trockenhaufen. Die Keimung hat jetzt schon eingesetzt; der Wurzelkeim durchbricht die Spitze und erscheint als weiße Spitze an der Außenseite des Kornes. Der Haufen „bricht“, „sticht“, „äugelt“ oder „spitzt“. Er heißt jetzt Brechhaufen. Bald teilt sich die Wurzel in mehrere Keime: sie „gabelt“.

Dieses Stadium des Haufens ist sehr wichtig und erfordert große Aufmerksamkeit. Die Atmung und die chemische Tätigkeit im Korn setzt mit aller Macht ein, und die Temperatur steigt. Eine Erwärmung des Haufens ist jetzt unter allen Umständen zu vermeiden, weil sonst die Abkühlung auf eine normale Temperatur sehr schwer fällt und eine natürliche kalte Haufenführung unmöglich ist. Die Temperatursteigerung muß durch rechtzeitiges Widern im Zaum gehalten werden. Bei der nun lebhaft vor sich gehenden Atmung verbrennt der aus der Stärke gebildete Zucker zu Kohlensäure und Wasser; letzteres schlägt sich auf der kalten Außenseite des Kornes flüssig nieder und bildet den sog. „Schweiß“. Beim Widern verdunstet der Schweiß; dabei wird Kälte erzeugt. Darauf beruht die kühlende Wirkung des Widerns. Mit dem Schweiß muß man haushalten; man muß dem Korn Zeit lassen, den größten Teil davon aufzusaugen und dadurch den durch Verdunstung eintretenden Wasserverlust wieder auszugleichen. Bei richtiger Arbeit behält das Korn auf diese Weise seinen ursprünglichen Wassergehalt fast ganz.

An der Oberfläche trocknet der Haufen ab; damit das Keimgut nicht ungleichmäßig wird und sich in seinem Wassergehalt ausgleichen kann, wird der Haufen gemischt. Wenn nicht gleichzeitig gelüftet und getrocknet werden soll, nimmt man diese Mischung nicht mit der Malzschaufel, sondern mit dem Malzpflug vor.

Im Stadium des ersten kräftigen Wachstums heißt der Haufen „Junghaufen“. Er riecht jetzt nach frisch geschälten Gurken. Er wird, um Erwärmung zu vermeiden, noch weiter auseinandergezogen, noch dünner gelegt und teils mit der Schaufel luftig gewidert, teils mit dem Pflug bearbeitet. Das luftige Widern hat neben der Kühlung auch noch den weiteren Zweck, die gebildete Kohlensäure aus dem Haufen zu vertreiben und an ihre Stelle Luft treten zu lassen, die in diesem Stadium noch nötig ist. Bei dünngeführtem Haufen beträgt der Kohlensäuregehalt vor dem Widern ca. 4%, in den letzten Tagen nur etwa 1%. Bei dicker geführtem Haufen steigt der Kohlensäuregehalt auf 7–8% und bei langem Liegenlassen auf 15% und darüber. Man soll auch mit der Kohlensäure haushalten; sie bildet einen nützlichen Regulator für die Atmungs- und Wachstumsvorgänge, die sie entsprechend verlangsamt.

Im letzten Junghaufenstadium heißt der Haufen „Wachshaufen“. Tritt in diesem Stadium nur schwer Schweiß auf, bekommt der Haufen nur schwer „Arbeit“, so deutet dies auf zu knappe Weiche oder zu große Verdunstung hin, und es ist der Zeitpunkt gekommen, wo mit „Spritzen“ nachzuhelfen ist. Unmittelbar vor dem

Widern wird mit der Gießkanne oder mittels eines Nebelapparates auf den Zentner Gerste etwa 0,25–0,5 l Wasser über den Haufen gespritzt und dann gewidert.

Hat das Malz gegen Ende des Stadiums des „Wachshaufens“ (Galoppaufens) noch nicht den gewünschten Auflösungsgrad oder will man es besonders weit auflösen, so läßt man den Haufen, nachdem man ihn vorher womöglich etwas „zusammengesetzt“, d. h. in dickerer Schicht gelagert hat, einen Tag und länger liegen, ohne ihn zu widern. Die Wurzeln treiben dann stark vor und wachsen ineinander; der Haufen „greift“ („Greifhaufen“). Bei der Herstellung heller Malze soll man grundsätzlich nicht „greifen“ lassen, nur im Notfalle, wenn anders keine genügende Lösung zu erzielen ist, kann man zu diesem Mittel greifen. Bei der Herstellung dunkler Malze vom Münchner Typus ist das „Greifenlassen“ Regel. Die Hauptwirkung übt dabei die Temperaturerhöhung, die unter diesen Verhältnissen eintritt; die Enzyme arbeiten stärker, es bildet sich mehr Zucker, der aber, da nicht gelüftet wird, nur zum Teil veratmet wird, sich vielmehr im Korn anhäuft, was später die Farbe- und Aromabildung auf der Darre begünstigt. Bei achttägiger Keimung ist meist der 6. Tag der passendste Zeitpunkt zum Greifenlassen. Verfilzt der „Greifhaufen“ sehr stark, so muß er vor dem Widern „klar gemacht“, d. h. mit dem Schaufelstiel oder der Schüttelgabel auseinander gearbeitet werden.

Wachstum und Schweißbildung lassen nun immer mehr nach, der Haufen ist „Althaufen“ geworden. Widern ist nur mehr selten nötig, er braucht nur noch gepflegt zu werden. Die so weit gekeimte Gerste nennt man Grünmalz. Es wird entweder sofort auf die Darre gezogen oder noch 1–2 Tage auf dem „Schwelkboden“ (Welkboden) gelagert, wo es noch etwas abtrocknet, auch noch etwas Nachlösung erfährt.

Die Grünmalzbereitung in mechanisch-pneumatischen Keimapparaten.

Die Tennenmälzerei, so sehr gut sie sonst geeignet ist zur Herstellung tadellosen Malzes, hat einige Nachteile: sie erfordert große Räumlichkeiten, die teuer sind und auf beschränktem Baugelände nicht zur Verfügung stehen; die Bearbeitung des Haufens muß, wo man es noch nicht zu mechanischen Wendeapparaten gebracht hat, von Hand geschehen, was reichlich Arbeitskräfte, geschultes Personal und stete Aufsicht erfordert. Die Tennenmälzerei ist, wenn man keine Tennen mit Kühleinrichtung hat, auf die kühlere Jahreszeit beschränkt.

Diese Nachteile haften der mechanisch-pneumatischen Mälzerei, die in Keimapparaten verschiedener Systeme durchgeführt wird, nicht an. Es kommen hauptsächlich zwei Systeme in Betracht: das SALADINSche Kastensystem und die GALLANDSche Trommelmälzerei; neuerdings führt sich das Kohlensäurerast-Kastensystem mehr und mehr ein.

Bei den beiden ersten Systemen wird das Keimgut mechanisch gemischt, in der Kastenmälzerei durch Schrauben, beim Trommelsystem durch Umdrehen der Trommel. Gelüftet wird in der Weise, daß Luft durch das Keimgut durchgeblasen wird, die die Kohlensäure entfernt und zwecks Verhütung des Austrocknens des Keimgutes mit Feuchtigkeit gesättigt ist.

Diese Art der Kühlung ist bei beiden Systemen ein Mangel. Das Malz liegt in viel dickeren Schichten als auf der Tenne, neigt also mehr zur Erwärmung und muß demgemäß öfter gekühlt werden. Dies geschieht durch häufigeres Einblasen von Luft; an eine Anstauung von Kohlensäure, die unter Umständen erwünscht wäre, ist nicht gut zu denken. Die Luft durchströmt das Keimgut nicht gleichmäßig; infolgedessen sind ungleich größere Differenzen im Kohlensäure- und Feuchtigkeits-

gehalt und auch besonders in der Temperatur zu konstatieren als auf der Tenne. Die Luft, die durch das Keimgut hindurchgeblasen wird, ist, da sie den Haufen kühlen soll, kälter als dieser. Sie nimmt daher Wasser aus diesem auf und trocknet

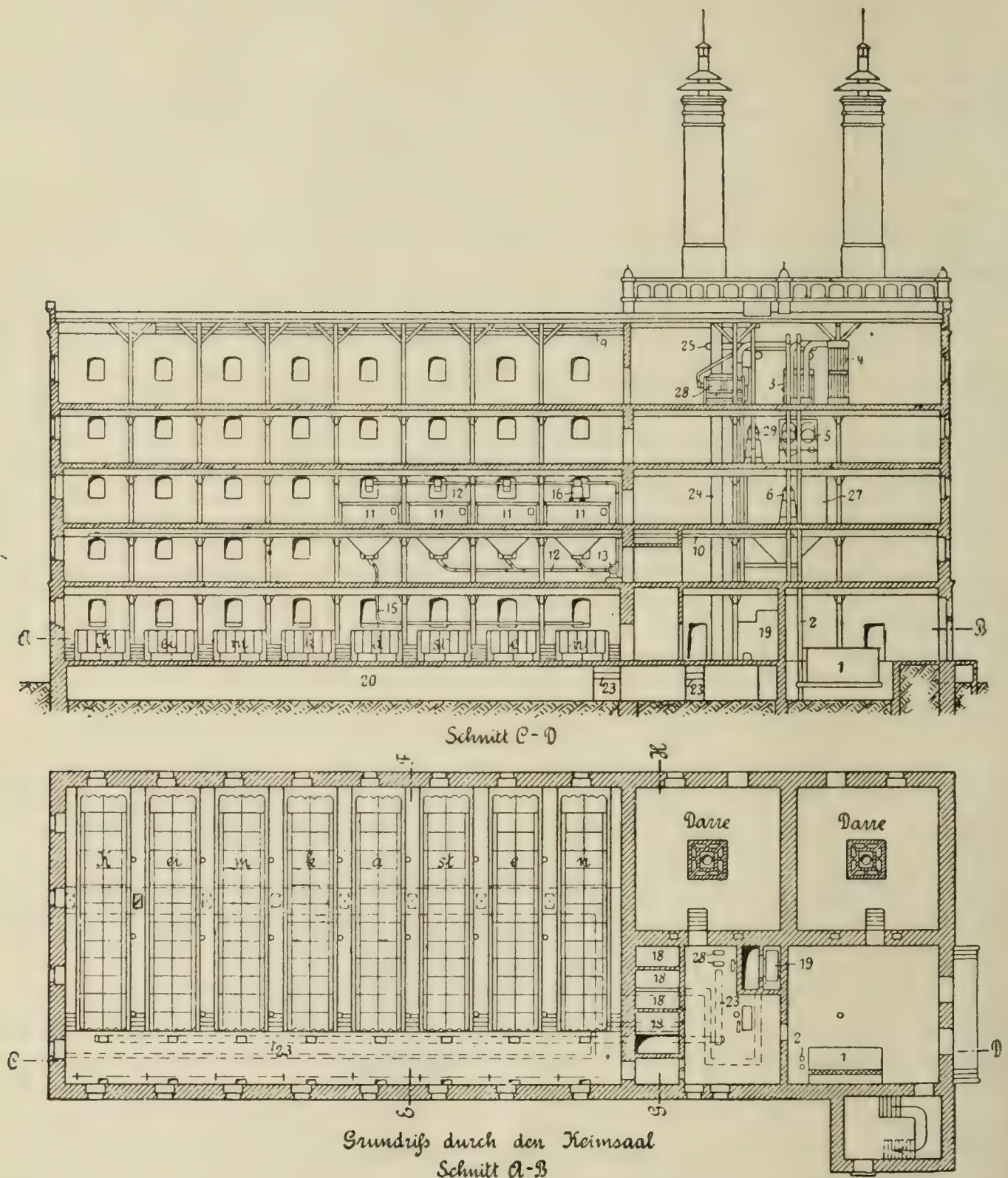
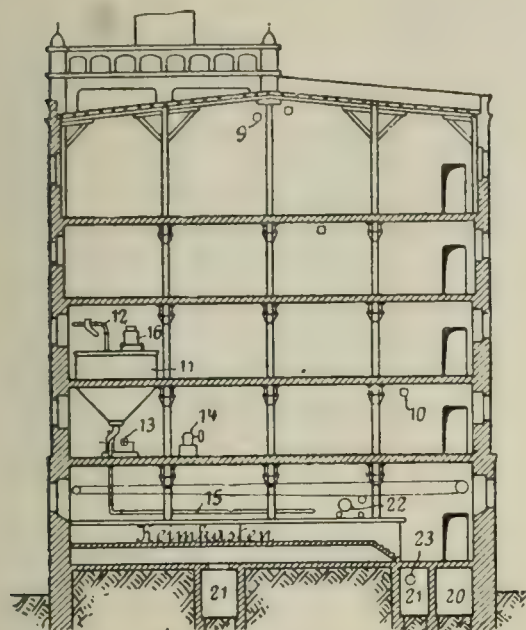


Abb. 215. Kastenmälzerei System „SALADIN“.

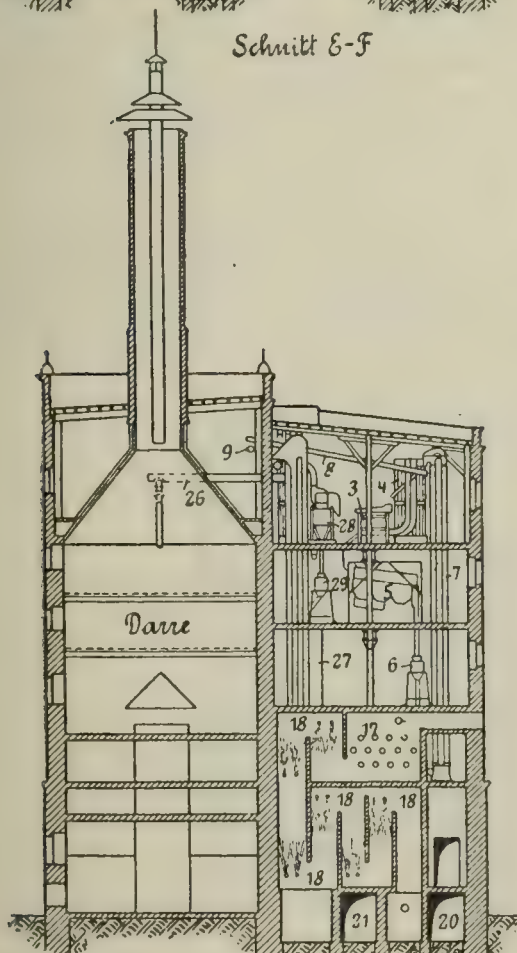
1 Schüttrumpf für Gerste; 2 Elevator für Gerste; 3 Vorreiniger; 4 Schlauchfilter; 5 Trieur und Sortiermaschine; 6 Automatische Wage für Gerste; 7 Elevator für Gerste; 8 Schnecke für Gerste; 9 Verteilungsschnecke für Gerste; 10 Schnecke für Gerste; 11 Weichen; 12 Umpumpleitung; 13 Zentrifugalpumpe; 14 Luftkompressor; 15 Ausweichleitung; 16 Fahrbare automatische Wage; 17 Lufterwärmungskammer; 18 Luftanfeuchtekammer; 19 Exhaustor; 20 und 21 Luftkanäle; 22 Wender; 23 Schnecke für Grünmalz; 24 Elevator für Grünmalz; 25 und 26 Schnecke für Grünmalz; 27 Malzrumpf; 28 Malzentkeimungs- und Putzmaschine; 29 Automatische Wage für geputztes Malz.

ihn aus. Das Arbeiten mit an Feuchtigkeit gesättigter Luft gleicht diesen Fehler nicht aus. Für die wirklich rationelle Durchführung der pneumatischen Mälzerei wäre eine Kühlung unabhängig von der Lüftung anzustreben.

Die Tenne gestattet eine viel größere Freiheit in der Haufenführung als Kasten und Trommel; man kann auf der Tenne den Eigenarten der Gersten und dem Charakter des zu erzeugenden Malzes viel mehr Rechnung tragen als in der pneumatischen Mälzerei.



Schnitt E-F



Schnitt G-H

Abb. 216.
Kastenmälzerei System „SALADIN“

Das pneumatische Grünmalz hat ein dem Praktiker weniger zusagendes Aussehen als das Tennengrünmalz. Die Wurzelkeime sind infolge der fortwährenden Lageveränderung des Malzes durch das Drehen der Trommel gerade und außerdem dünner als die Tennenkeime. Die Analyse, wie sie uns heute zu Gebote steht, läßt keine Unterschiede in den Malzen beider Erzeugungsarten nachweisen, doch sind solche voraussichtlich vorhanden. Die Praxis verhält sich bis auf den heutigen Tag immer noch sehr ablehnend gegen die pneumatische Mälzerei.

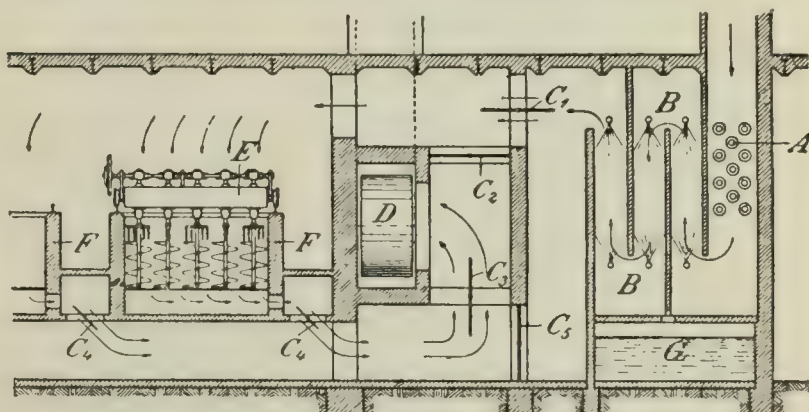


Abb. 217. Luftbefeuchtungsanlage für eine Kastenmälzerei.

Die Einrichtungen der Kasten- und Trommel-mälzerei sind aus vorstehenden Zeichnungen ersichtlich. Abb. 215, 216 stellt eine Kastenmälzerei (nach Brauereilexikon) dar. Vorgesehen sind 8 Keimkasten, entsprechend einer 8tägigen Keimzeit, so daß an jedem Tage ein Kasten zur Weiterbeförderung auf die Darre frei wird. Die normale Schütthöhe der ausgeweichten Gerste ist etwa 60 cm. Über den Keimkasten liegen Weichen, ausgerüstet mit einer Wasch-, Lüftungs- und Umpumpeinrichtung. Ausgeweicht wird stets aus der letzten Weiche, indem die Gerste durch eine Ausweichleitung in die Keimkasten eingeschwenkt oder eingepumpt wird. Das Wasser fließt durch die gelochten Siebböden der Kasten nach unten ab. Neben dem Keimsaal befinden

sich die Apparaturen zum Temperieren und Befeuchten der Luft (nach Brauereilexikon [Abb. 217]).

Die Bewegung der Luft wird bewirkt durch den Ventilator *D*. Sie streicht an einem Heizröhrensystem *A* vorbei, an dem sie in kälterer Jahreszeit erwärmt wird, und sättigt sich an den Wasserzerstäubern *B* mit Feuchtigkeit. In der wärmeren Jahreszeit dient die Befeuchtungsanlage gleichzeitig zum Kühlen der Luft. *G* ist ein Sammelbehälter für das Ablaufwasser aus den Düsen *B*,

aus welchem es durch eine Druckpumpe wieder angesaugt und erneut durch die Düsen gepumpt wird. Je nach Stellung der Klappen $C_1 - C_5$ kann die Luft die Keimkasten von oben oder von unten durchdringen. E ist der auf den Seitenwänden F der Kasten laufende Wender, der schraubenförmige Wenderelemente besitzt. Der Kraftverbrauch für Ventilator, Anfeuchteapparat und Wender beträgt für 50 dz täglich zu verarbeitender Gerste 9–12 PS.

Die Abb. 219 zeigt eine Trommelanlage (nach Brauereilexikon). Die 4 Keimtrommeln liegen unterhalb der Weichen, unter den Keimtrommeln sind besonders 3 verschiedene Ausführungen verbreitet. Die älteste stammt von GALLAND (Abb. 218).

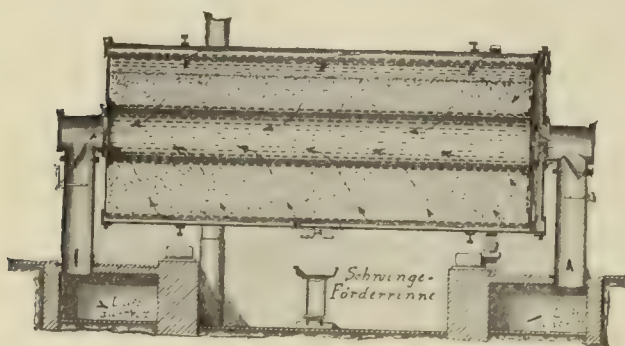


Abb. 218. Keimtrommel von GALLAND, von vorm. FREUND & CO., Charlottenburg.

Sie besteht aus einem geschlossenen eisernen Zylinder, der auf Rollen läuft. Die aus den Kanälen zuströmende feuchte Luft dringt durch die rings am Außenmantel angeordneten und an den Stirnflächen liegenden Öffnungen in die keimende Gerste ein und wird durch das auf der ganzen Oberfläche gelochte Zentralrohr abgesaugt. Durch Klappen in den Kanälen kann die Luftzirkulation geregelt werden.

Die zweite Ausführung des Trommelsystems ist die Keimtrommel von SCHWAGER, die im Prinzip der GALLAND-Trommel sehr ähnlich ist.

Die dritte Ausführung ist die Keimtrommel von TOPF & SÖHNE in Erfurt (vgl. Bd. I, 670, Abb. 218). Diese besitzt im Gegensatz zu den beiden anderen einen durchlochten Außenmantel, der ein Kühlhalten des Keimgutes ohne ständiges Lüften und Drehen der Trommel ermöglichen soll, so daß das Keimgut gewissermaßen im Kohlensäurebad liegen kann. Durch die periodische Arbeitsweise der Trommel wird außerdem Kraftersparnis erzielt.

Wesentlich verschieden von den bislang beschriebenen Einrichtungen und Verfahren ist die Einrichtung zur sog. Kohlensäurerastmälzerei, wie sie insbesondere von der Firma H. KROPFF in Erfurt mit Erfolg in die Praxis eingeführt wurde.

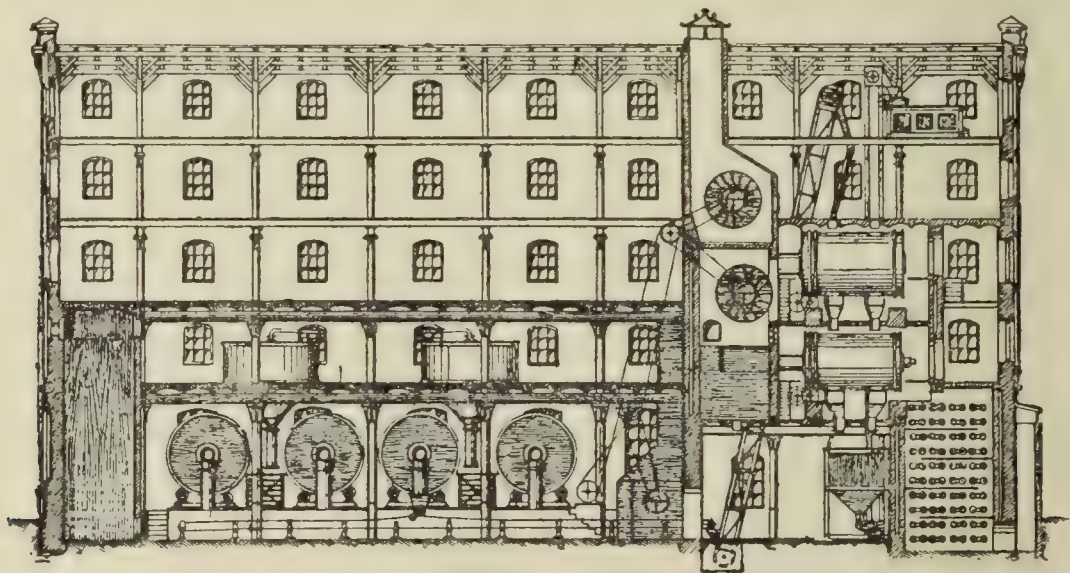


Abb. 219. Trommelmälzerei, Gesamtanordnung.

Das Kohlensäurerastmälzverfahren entstammt einer Anregung von W. WINDISCH (*W. Brauerei* 1900, 297) dahingehend, den Mälzvorgang in zwei Phasen zu zerlegen: die biologische und die chemische; in der ersten Phase soll die keimende Gerste leben, wachsen, atmen, Enzyme bilden, in der zweiten sollen unter möglichst weitgehendem Ausschluß der biologischen Vorgänge die gebildeten Enzyme ihre chemische Tätigkeit verrichten, die zur Auflösung des Kornes führen.

Abb. 220 veranschaulicht eine Anlage zur Durchführung dieses Mälzprinzips: sie besteht aus 7–8 Kasten, von denen die 5 obersten Keimkasten, die drei untersten

„Lösungskasten“ sind. In den obersten Keimkasten wird die Gerste ausgeweicht und bleibt dort 24 Stunden. Dann wird sie durch eine in der Mitte des Bodens befindliche Klappe in den darunterliegenden Kasten gestoßen, in welchem sie wiederum einen Tag verbleibt. In den Keimkasten wird die Gerste zur Unterhaltung des Lebens und Erhaltung der Feuchtigkeit mit in geeigneter Weise ge- feuchteter und temperierter Luft gelüftet, u. zw. mittels einer Ventilatoranlage, mit der man die Luft von unten nach oben und umgekehrt durch das Keimgut hindurchsaugen kann. Nachdem das Malz auf diese Weise die eigentlichen Keim- kasten passiert hat, gelangt es am 5. Tag in die Lösungskasten, in denen es unter tunlichst weitgehender Ausschließung der Luft und Erhaltung der Kohlensäure seine endgültige Auflösung erfährt. Die Lösungskasten sind luftdicht verschließbar. Gelüftet wird nur zeitweilig und nur sehr wenig, nur so viel, daß das Korn gerade eben am Leben bleibt. Würde man das Leben durch absolute Luftent- ziehung ganz abtöten, so würden die Abbau- und Lösungsvorgänge in einer anderen Richtung verlaufen als beim gewöhnlichen Mälzprozeß („Autodigestion“) und ein Malz liefern mit Eigenschaften, die dem Brauer nicht zusagen würden. Diese Mälzungsarbeit hat verschiedene Vorzüge: die Einrichtung ist erheb- lich billiger als die Einrichtungen für alle anderen Mälzungsarten, sie nimmt erheblich weniger Raum ein, sie verursacht weniger Arbeit und erfordert weniger Arbeitspersonal; schließlich arbeitet sie mit erheb- lich geringerem Mälzungsschwand. Man kann auf diese Weise Malze für alle Bier- arten erzeugen.

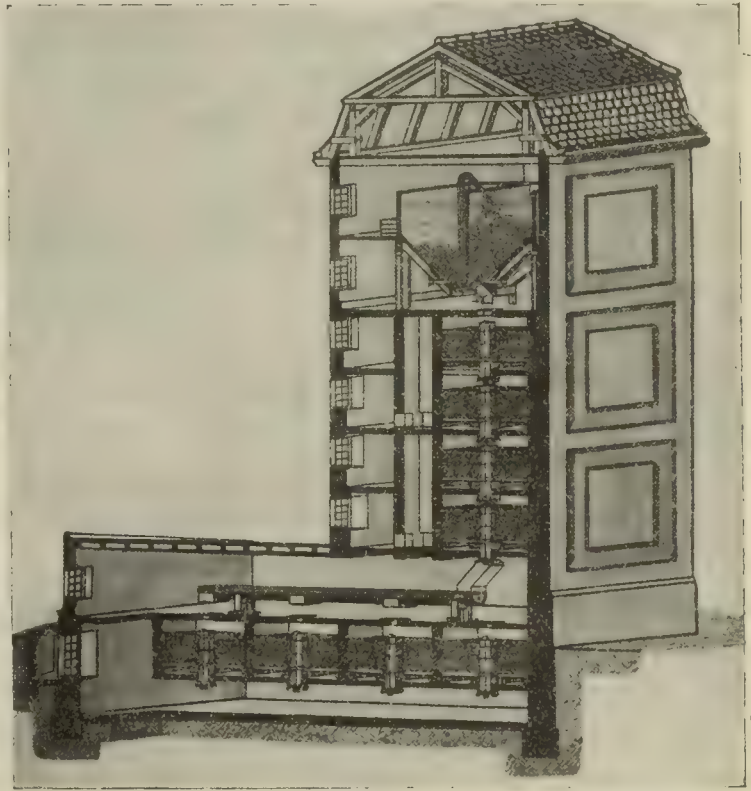


Abb. 220.

Kohlensäurerastmälzerei von H. KROPFF, Erfurt.

Die Beurteilung des Grünmalzes. Die Beschaffenheit des Grünmalzes hat sich nach dem Charakter des Bieres zu richten, das aus dem Malz herzustellen ist. Böhmisches Bier erfordert Grünmalz mit kurzem Gewächs und knapper „Auf- lösung“; Dortmunder und Münchener Bier erfordern Grünmalz mit längerem Gewächs und weitergehender „Auflösung“.

Aus dem Aussehen der Wurzelkeime kann man einen Rückschluß ziehen auf die Arbeit des Mälzens. Sind die Wurzelkeime lang und dünn, so deutet dies auf rasche Keimentwicklung und ungünstige Ernährung der Keime, verursacht durch zu warme Führung des Haufens, besonders in den ersten Keimtagen. Derartige Wurzel- keime bleiben nicht frisch, sondern welken vorzeitig ab und werden mißfarbig.

Die „Auflösung“ prüft man beim Grünmalz in der Weise, daß man das Korn mit den Fingernägeln zerteilt und das Innere der Hälften zwischen Daumen und Zeigefinger zerdrückt. Ein gut „gelöstes“ Korn muß dabei bis in die Spitze gleich- mäßig zerreiblich sein, weniger weit gelöste Malze weisen dagegen im Spitzenende Teile auf, die sich nicht mehlig zerreiben lassen, sondern noch härlich und zähe

sind. Die „Auflösung“ soll „trocken“ sein, d. h. der Korninhalt soll sich leicht und trocken zerreiben lassen; er kann aber auch griesig, teigig oder schmierig sein; man spricht dann von „griesiger“, „teigiger“ oder „schmieriger“ Auflösung. Die griesige Auflösung darf wohl bei absichtlich kürzer geführten Malzen vorkommen; die Darrmalze aus diesen Grünmalzen sind dann weniger mürb, sondern mehr hart. Eine „schmierige“ Auflösung soll nie vorkommen; sie deutet stets auf Fehler beim Weichen oder Mälzen, sei es, daß man das Korn in der Weiche überweicht oder auf der Tenne zu viel gespritzt hat.

Das Grünmalz soll frisch riechen, niemals muffig, unangenehm. Im letzteren Falle entstammt es entweder dumpfiger Gerste, die in der Weiche obendrein auch unsachgemäß behandelt wurde, oder aber das Grünmalz war auf der Tenne von Schimmel und anderen Organismen befallen, was sich äußerlich ebenfalls meist kundgibt. Derartige Grünmalze geben unter allen Umständen mangelhaftes Malz und mangelhaftes Bier. Sie färben auch auf der Darre leichter dunkel und müssen niedriger abgedarrt werden.

4. Das Darren des Malzes.

Das Grünmalz ist keine Lager- und Dauerware, es ist auch keine Brauware. Es muß erst der Einwirkung künstlicher Wärme unterworfen werden, um für die Lagerung und Aufbewahrung tauglich zu werden und die Eigenschaften anzunehmen, die es zur Herstellung unserer modernen Biere benötigt. Das Erwärmen und Trocknen des Grünmalzes beginnt mit niedrigen und endet mit hohen Temperaturen, bei denen das Malz trocken, spröde „dörr“ wird. Der Vorgang heißt Darren. Er zerfällt in zwei Hauptoperationen, das eigentliche Trocknen und das Rösten. Das fertige Produkt heißt Darrmalz oder kurzweg Malz. Beim Darren wird das Malz physikalisch und chemisch sehr weitgehend verändert. Die physikalischen Veränderungen betreffen den Wassergehalt, das Volumen, den Geschmack, den Geruch und die Farbe des Malzes.

Das Grünmalz kommt mit 40–45 % Wasser auf die Darre und verläßt sie, je nach der Art des Malzes, mit 0,5–3 %. Hand in Hand damit geht eine Volumveränderung des Malzes, die abhängig ist von der Beschaffenheit des Grünmalzes, der Intensität und Methode der Trocknung. Die weitgehend gelösten Malze blähen sich beim Darren mehr auf als die weniger gelösten, die mehr zusammenschrumpfen. Je langsamer das Malz getrocknet wird und je höher es abgedarrt wurde, umso geringer ist das Volumen. Das Volumen des Malzes ist stets größer als das der entsprechenden Gerste, beide verhalten sich im Mittel wie etwa 1,3:1. Geruch und Geschmack des Malzes werden ebenfalls durch das Darren wesentlich verändert. Das Grünmalz riecht und schmeckt roh, „grün“, das gedarrte Malz angenehm aromatisch, das helle Malz weniger, das dunkle Malz mehr. Die Farbe des Malzes wird durch das Darren je nach der Führung des Darrprozesses mehr oder weniger dunkel.

Diese physikalischen Veränderungen sind begleitet und z. T. bedingt durch eine ganze Reihe von chemischen Vorgängen, die sich während des Darrens abspielen. In den Anfangsstadien des Darrens schreiten bei den relativ niedrigen Temperaturen und dem hohen Wassergehalt des Grünmalzes noch Wachstum und Auflösung weiter, am wenigsten bei den Malzen vom böhmischen Typus, erheblich bei Dortmunder und Münchener Malz. Der Blattkeim rückt noch etwas vor, und die Enzyme verrichten noch weiter die Arbeit, die sie auf der Tenne durchgeführt haben. Es wird in den noch nicht gelösten Teilen des Endosperms noch Zellstoff gelöst (Cytase),

Stärke verzuckert (Diastase), Rohrzucker invertiert (Invertase), Eiweißstoffe abgebaut (Peptase), Fett gespalten (Lipase). Bei etwas höheren Temperaturen (45°) spielen sich dann eine Reihe von Vorgängen umgekehrter Art ab, Reversionvorgänge. Invertzucker wird wieder in Rohrzucker oder gar wieder in Stärke zurückverwandelt, vergärbare Zucker gehen wieder in unvergärbare Polysaccharide über. Im Darrmalz ist daher stets mehr Rohrzucker als im Grünmalz, das einen größeren Anteil an Invertzucker enthält. Auch die Eiweißstoffe erfahren beim Darren wiederum einen Aufbau zu höher molekularen Formen. Das koagulierbare Eiweiß wird später, wenn die genügend hohe Temperatur erreicht ist, z. T. koagulierte und damit in eine dauernd unlösliche Form übergeführt. Diese Ausscheidung eines Teiles des Eiweißes als unlösliches Eiweiß hängt ab von der Höhe der Darrtemperatur; je höher die Malze abgedarrt werden, umso mehr Eiweiß wird im Korn koaguliert, umso ärmer an koagulierbarem Eiweiß sind die daraus hergestellten wässerigen Auszüge oder Würzen.

Die chemischen Umwandlungen sind teils solche, die sich unter Mitwirkung von Enzymen, teils solche, die sich ohne diese vollziehen. Um die enzymatischen Vorgänge auszulösen, müssen gewisse Temperaturen und Wassergehalte zusammenfallen. Der Verlauf der enzymatischen Vorgänge ist maßgebend für die Röstwirkung der Abdarrtemperaturen.

Auch die Enzyme des Grünmalzes werden durch das Darren sehr weitgehend verändert. Das Stärke verflüssigende Enzym verträgt die höheren Darrtemperaturen relativ gut, obwohl es auch erheblich geschwächt wird. Viel empfindlicher gegen die Darrtemperaturen ist die Stärke verzuckernde Diastase, die trotz des geringen Wassergehaltes, den das Malz beim Darren bei hohen Temperaturen noch besitzt, in ihrer Wirkung eine starke Einbuße erleidet. Mit steigenden Darrtemperaturen verzuckert das Malz schwerer, der Maltosegehalt der Würzen nimmt ab, der Dextringehalt zu, die Vergärungsfähigkeit der Würzen (der Endvergärungsgrad) wird herabgedrückt. Die Eiweiß abbauenden Enzyme werden ebenfalls durch das Darren erheblich geschwächt, sehr stark sicher das eiweißlösende Enzym. Das zellstofflösende Enzym, die Cytase, die in der Hauptsache die Veränderungen im keimenden Malzkorn bewirkt, welche zur sog. „Auflösung“ führen, wird bereits bei mittleren Temperaturen vollständig vernichtet.

Steigt die Darrtemperatur genügend hoch und nimmt der Wassergehalt des Malzes dementsprechend ab, so tritt in einem gegebenen Augenblick die „Wärmestarre“ ein; es hören dann alle die Vorgänge auf, die mit dem Leben des Kornes zusammenhängen; es spielen sich dann nur noch rein chemische Vorgänge ab, die beim Abdarren in der Hauptsache ihren Ausdruck finden in der Bildung von aromatischen und gefärbten Stoffen im Malzkorn. Bei diesen Vorgängen sind beteiligt: Zucker, Eiweißstoffe und Fett.

Von den Zuckern, die sich an der Aroma- und insbesondere Farbbildung beteiligen, kommt höchstens der Invertzucker in Betracht und bei diesem wiederum die Lävulose, die bereits bei relativ niedrigen Temperaturen sich zersetzt und dabei ein gewisses süßes Aroma und auch etwas Farbe liefert. In der Hauptsache kommt aber die Farbbildung im Malz beim Abdarren zu stande durch das Zusammenwirken von Zucker mit Aminosäuren. Ein Gemisch aus diesen beiden Komponenten geht bei etwa 50° Zwischenverbindungen ein, die sich bei höheren Temperaturen unter Kohlensäureentwicklung leicht bräunen. Die Zucker allein bedürfen zu ihrer Bräunung erheblich höherer Temperaturen. Bei noch höheren Temperaturen wird das zarte Aroma zum Röstaroma; an der Bildung dieses Aromas sind die Eiweiß-

stoffe in erster Linie beteiligt. Besonders stark ist das Aroma ausgebildet bei den dunklen Malzen vom Münchener Typus. Aber auch bei hellen Malzen soll man auf Aroma nicht verzichten, da dieses den Geschmack des Bieres in günstiger Weise beeinflußt.

Es ist beim Darren sehr wichtig, daß vor der Erreichung der Rösttemperaturen diejenigen Stoffe, die an der Farb- und Aromabildung beteiligt sind, in genügender Menge vorgebildet sind. Nur dann kann man bei relativ nicht allzu hohen Temperaturen Farbe und Aroma erzeugen. Muß man zur Erzielung eines genügend hohen Farbentones übermäßig hohe Temperaturen anwenden, so erhält man keine röstig-aromatischen, sondern röstig-brenzliche, also schlechte Malze. Die Stoffe, die sich dabei bilden, nennt man Assamar, zu deutsch „Röstbitter“, die, wie schon der Name sagt, einen bitteren Geschmack besitzen, den sie auch dem Bier mitteilen unter Verschlechterung seines Geschmacks. •

Das Malzfett erleidet durch das Darren ebenfalls Veränderungen; man nimmt an, daß es an der Aromabildung mitbeteiligt sei. Ein nützlicher Bestandteil ist aber das Fett auf keinen Fall.

Der „Säuregehalt“ des Malzes nimmt während des Darrens zu; es mögen dabei die aus den Fetten abgespaltenen Fettsäuren in Frage kommen; sicher aber sind daran auch die Phosphate beteiligt, die sich z. T. in unlösliche dreibasische Erdphosphate und saure Phosphate spalten. Beim Rösten des Zuckers bilden sich ebenfalls Stoffe saurer Natur, die jedenfalls zu der Gruppe der Humussäuren gehören. Dunkles Malz hat einen höheren „Säuregehalt“, d. h. Gehalt an sauer reagierenden Stoffen, als helles Malz.

Die Einrichtung, die man zum Darren des Malzes benutzt, nennt man Darre. Da es sich beim Darren nicht um die Einwirkung beliebig rasch zu steigender Temperaturen handelt, sondern um eine allmähliche Steigerung derselben und um die zweckentsprechende Entfernung der feuchten Luft, so muß die Darre durch zweckentsprechende Konstruktion der Heizung und Ventilationseinrichtung diesen Anforderungen Rechnung tragen. Außerdem muß eine gute Darre Malz von dem gewünschten Charakter mit einem möglichst geringen Aufwand von Brennmaterial zu erzeugen gestatten.

Früher war die Bauart der Darren überaus mannigfaltig. Heute benutzt man in der Brauerei hauptsächlich sog. Hordendarren, und in der Neuzeit wendet man sein Interesse immer mehr den Dreihordendarren zu. Die Hordendarre ist in der Regel ein turmartiger Bau von meist quadratischem oder rechteckigem Querschnitt; sie zerfällt in die eigentlichen Darrhorden und die Heizvorrichtung mit den erforderlichen Kanälen zur Regelung des Luftzuges und der Darrtemperaturen. Die Horden als Tragflächen des zu darrenden Malzes bestehen in der Regel aus rund oder konisch gepreßten Drähten, welche in kurzen Abständen um Eisenstangen gewunden sind und gleichmäßig enge Zwischenräume bilden, durch welche die Heizgase bzw. die Heizluft hindurchstreichen kann. Die Beheizung der Darre ist meist indirekt. Die Heizgase gehen von der Feuerung durch schlangenförmig gewundene, horizontal gelagerte Blechrohre in den Abzugsschlot; an den so geheizten Blechrohren streicht die zu erwärmende Luft vorbei und zieht nach Durchdringung der Malzschichten durch den Abzugsschlot fort. Der Raum, in welchem die Heizkörper liegen und die Erwärmung der Luft erfolgt, heißt allgemein die „Sau“. Darunter befindet sich der Schürerraum.

Die Dreihordendarren ermöglichen eine Verringerung des Brennstoffverbrauchs und eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit gegenüber den Zweihordendarren. Die

Anordnung der Horden erfolgt in der zweckmäßigsten Weise so, daß sämtliche drei Horden absolut unabhängig voneinander in bezug auf Ventilation und Temperatur sind.

Die modernste und einzige Darre, die dieser Anforderung gerecht wird, ist die sog. BRÜNE-Darre (s. Abb. 221). Die Besonderheit dieser Darre besteht darin, daß die untere Horde von dem Heizraum durch eine Zwischendecke getrennt ist und jede Horde ihre eigene Luftmischkammer besitzt. Man ist auf diese Weise in der Lage, jede der drei Horden nach Belieben zu ventilieren und auf jeder der drei Horden, ganz unabhängig voneinander, beliebige Temperaturen beliebig lange Zeit einzuhalten.

Die Arbeitsweise auf der Darre ist nun verschieden, je nachdem man helles Malz vom Pilsener Typus oder dunkles Malz vom Münchener Typus oder ein zwischen diesen beiden Typen liegendes Malz herstellen will. Selbstverständlich bedingt den Charakter des Malzes, ob es hell oder dunkel wird, die Höhe der Abdarrtemperatur. Grundlegend aber für die Vorgänge, die sich beim Abdarren abspielen, sind die Bedingungen, unter denen das Malz auf den beiden anderen Horden, insbesondere der oberen geführt wird. Als allgemeine Regel hat zu gelten, daß bei der Herstellung von hellem Malz dem Grünmalz bei niedriger Temperatur rasch der größte Teil des Wassers entzogen wird, damit es nur in beschränktem Maße zur Entstehung von farb- und aromabildenden Stoffen (Zucker und Aminosäuren) kommen kann und das Malz schon gut ausgetrocknet ist, wenn es den höheren Temperaturen ausgesetzt wird. Ist dagegen dunkles aromatisches Malz zu erzeugen, so darf das Trocknen nicht zu rasch erfolgen; vielmehr muß man dafür Sorge tragen, daß das Malz bei mittleren Temperaturen noch eine genügende Menge Wasser (25–30 %) enthält, damit die Enzyme ihre verzuckernde und eiweißabbauende Wirkung entfalten, also diejenigen Stoffe bilden können, die dann später bei den höheren Abdarrtemperaturen Farbe und Aroma bilden.

Im allgemeinen sind beim Darren folgende vier Punkte, die die Eigenschaften des Malzes beeinflussen, zu berücksichtigen:

1. Die Höhe der Schicht, in der das Grünmalz auf der oberen Horde aufzutragen ist. Die Höhe dieser Schicht, von der die Schnelligkeit des Trocknens mit abhängt, richtet sich nach dem Wassergehalt des Grünmalzes, nach dem Charakter des zu erzeugenden Darrmalzes und nach dem Luftzuge der Darre.

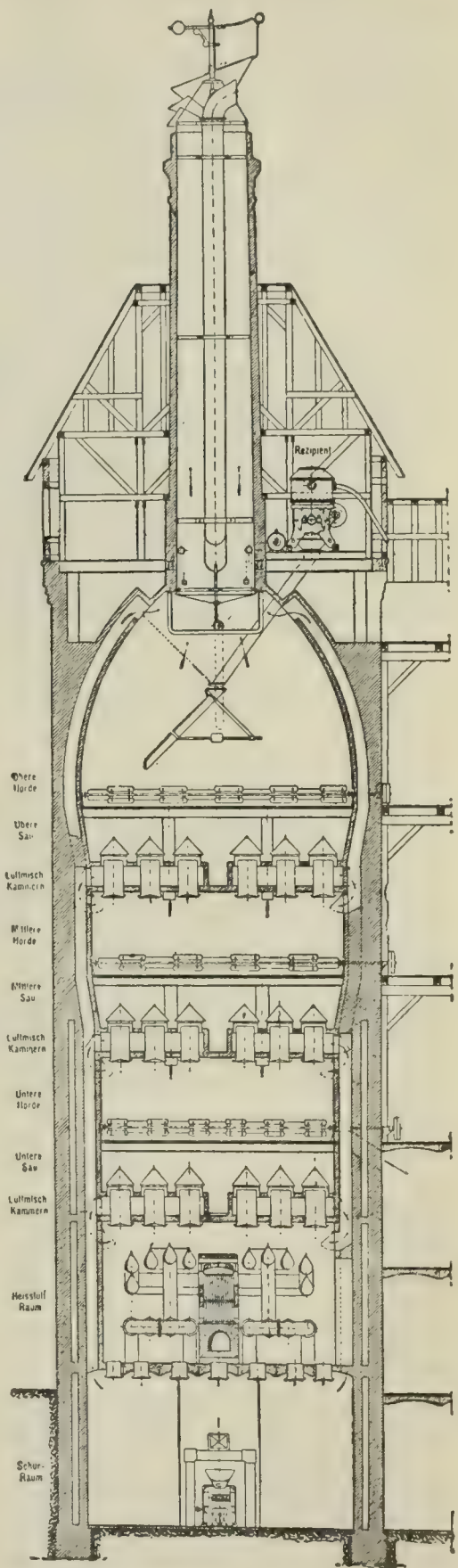


Abb. 221. BRÜNE-Darre.

Das Grünmalz ist bei der Erzeugung des hellen Malzes niedrig (12–16 cm), bei der Erzeugung dunklen Malzes hoch aufzutragen (20–30 cm).

2. Die Temperatursteigerung; diese hat langsam zu erfolgen, in der Weise, daß die Hauptmenge des Wassers bis zu der Erreichung einer Temperatur von 50° das Malz verlassen hat. Das Trocknen des Malzes bei niedriger Temperatur erfordert eine gewisse Zeit, die man nicht beliebig abkürzen darf. Ist, wie bei der Herstellung hellen Malzes, eine möglichst schnelle Entwässerung des Malzes notwendig, so hat man die Wasserentziehung durch kräftige Ventilation zu unterstützen. Bei der Herstellung von Münchener Malz, bei der die Wasserentziehung langsam vor sich gehen soll, muß man die Ventilation auf ein geringes Maß beschränken. Wird die Temperatur zu rasch gesteigert, so wird das diastatische Enzym zerstört; die Peptase peptonisiert besonders bei eiweißreichen Gersten die Reserve-eiweißstoffe. Ferner werden die noch im Grünmalz vorhandenen, aus Hemicellulose bestehenden Häute der Endospermzellen in eine gummöse Substanz übergeführt. Diese, sowie die verflüssigten Eiweißstoffe, breiten sich im Malzkorn aus und verhärten dann bei den höheren Temperaturen zu einer glasigen Masse; man erhält Glasmalz. Dieses ist immer das Produkt fehlerhaften Darrens. Von dem Glasmalz verschieden ist das Hartmalz, das zumeist aus ungekeimten, also hart gebliebenen Gerstenkörnern besteht.

3. Die Darrdauer. Darunter versteht man die Zeit, die das Malz vom Auftragen bis zum Abräumen auf der Darre verbringt. Bei Zweihordendarren arbeitet man für helles Malz mit einer 2×12stündigen, für dunkles Malz mit einer 2×24stündigen Darrdauer. Bei den Dreihordendarren darrt man helle und dunkle Malze in 3×12stündiger Darrdauer ab.

4. Die Abdarrtemperatur. Diese ist neben der Darrdauer ausschlaggebend für den Charakter des zu erzeugenden Malzes. Sie wird gegen Ende der Darrperiode erreicht. Je nach der Art des herzustellenden Malzes ist sie verschieden hoch. Helles Malz soll man so hoch abdarren, als es die Farbe des Malzes zuläßt. Man geht heutzutage auf guten Dreihordendarren, z. B. auf der BRÜNE-Darre, bis zu 90°, im Malze gemessen. Münchener Malz muß man so hoch abdarren, daß der gewünschte Farbton erreicht wird; man erreicht dabei Temperaturen bis zu 110°. Je länger man die Abdarrtemperatur einhalten kann, umso besser ist es.

Während des Verweilens auf der Darre muß das Malz öfters gewendet („umgeschlagen“) werden. Dies wird entweder von Hand oder mechanisch mittels Darrwender bewirkt. Die Art und Weise der Temperatursteigerung im Darraum und die Abdarrtemperatur, ebenso die Häufigkeit des Wendens legt man in einer sog. Darrordnung nieder, an die sich der Darrheizer und der Darrarbeiter zu halten hat.

Um eine stetige Kontrolle über die Temperatursteigung zu haben, benutzt man selbstregistrierende Thermometer, die die Temperaturen, welche in den einzelnen Horden herrschen, auf einen Schreibapparat übertragen. Beistehende Abb. 222, 223 geben zwei Darrdiagramme an der BRÜNE-Darre wieder, die recht lehrreich sind. Das erste besagt, daß das Malz auf den drei Horden je 10 Stunden bei den Temperaturen von 50, 70 bzw. 90° verweilte. Das zweite Diagramm veranschaulicht schön die Unabhängigkeit der Horden voneinander. Die Temperatur auf der mittleren Horde wurde in einer knappen halben Stunde von 60° auf 93°, also über die Temperatur der unteren Horde gesteigert und dann wieder auf die ursprüngliche Temperatur erniedrigt, ohne daß dadurch die Temperaturen auf der oberen und unteren Horde auch nur im geringsten beeinflußt wurden.

Während des Darrens trennen sich die trocknen Wurzelkeime zum größten Teil vom Malz; sie fallen durch die Horden hindurch in die „Sau“, werden dort gesammelt und später als Viehfutter oder als Maischmaterial an Preßhefefabriken verkauft.

Der Kohlenverbrauch beträgt in guten Dreihordendarren bei der Herstellung von hellem Malz 7–8 kg, bei der Herstellung von dunklem Malz 8–9 kg guter Steinkohle per 100 kg Malz.

5. Der Mälzungsschwand. Die Überführung der Gerste in Malz ist mit erheblichen Verlusten verknüpft. Aus 100 kg Gerste erhält man durchschnittlich 70–80 kg Darrmalz. Der Schwand setzt sich zusammen aus dem Weichverlust, dem Wasserverlust, dem Keimverlust und dem durch die Atmung bedingten Verlust. Der Weichverlust beträgt etwa 0,5 %. Der Wasserverlust richtet sich nach dem Wassergehalt der vermälzten Gerste (12–16 %) und dem Wassergehalt des von der Darre abgeräumten Malzes (0,5–4 %). Der Keimverlust beträgt durchschnittlich je nach der Länge des Gewächses 3–4 %, während der Atmungsverlust etwa 5–6 % beträgt. Bei der Beurteilung des Mälzungsschwandes, den man auf das zulässig geringste Maß zu verringern bestrebt ist, macht man sich am besten von dem an sich belanglosen und sehr schwankenden Wasserverlust unabhängig, indem man ihn als Trockemälzungsschwand bestimmt, d. h. feststellt, wieviel wasserfreies Malz aus dem Zentner wasserfreier Gerste erhalten wurde.

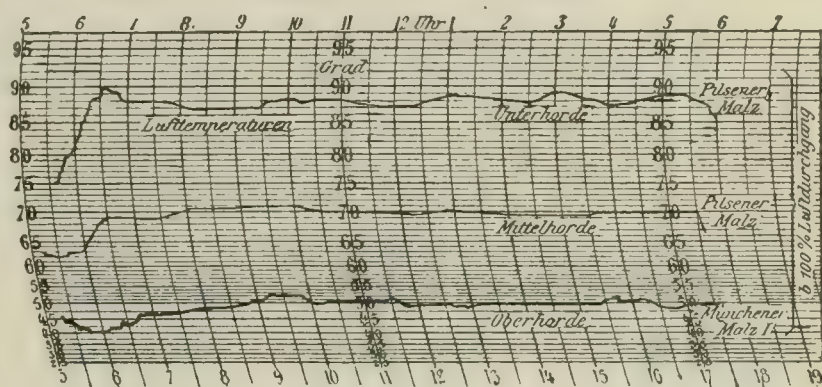


Abb. 222. Darrdiagramm.

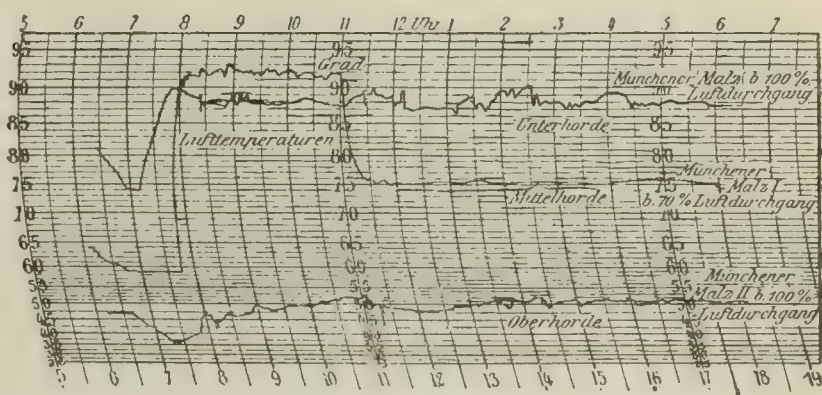


Abb. 223. Darrdiagramm.

6. Die Reinigung und Aufbewahrung des Malzes. Das Malz, das die Darre verläßt, enthält noch einen Teil anhaftender Wurzelkeime und noch andere Verunreinigungen (Staub, lose Hülsen). Zum Zwecke der Reinigung wird es einer Malzputz- und Entkeimungsmaschine zugeführt (Abb. 224), die einen rotierenden Siebzylinder enthält, in welchem durch die gegenseitige Reibung die Wurzelkeime von dem Malz entfernt werden. Der Staub wird durch einen Aspirator abgesaugt. Das Malz verläßt den Apparat am tiefer liegenden Ende des Zylinders und wird mittels Transportschnecken auf die Malzböden bzw. in dichtschießende Malzsilos befördert, in denen es bis zum Verbrauchen einige Zeit lagert.

Herstellung von Farbmalz. Die Farbe des Münchener Bieres und anderer dunkler Biere kann mit dem Darrmalz allein nicht gegeben werden; man müßte sonst das Malz so hoch abdarren, daß es in seiner Qualität stark geschädigt würde; der Geschmack des Bieres aus solchem Malz wäre kein lieblich malzaromatischer, sondern ein unangenehm brenzlich-bitterer. Die fehlende Farbe gibt man durch Verwendung von Farbmalz, das in folgender Weise hergestellt wird.

1. Gewöhnliches Malz wird in Kugelbrennern unter fortwährendem Umdrehen geröstet, bis es die gewünschte Farbe hat. Das auf diese Weise hergestellte Farbmaltz ist das gewöhnlichste und unedelste.

2. Fertiges Malz von der Darre wird dachförmig aufgesetzt; durch den First zieht man eine Rinne, in die man auf 100 kg Darmmalz 2–3 l Wasser gibt. Das Malz wird dann tüchtig durchgeschaufelt und das Verfahren nach je 4 Stunden noch zweimal wiederholt. Nach 12 Stunden gibt man das Malz in die Rösttrommel.

3. Man gibt das Malz in Wasser von etwa 70°, in dem man es bei dieser Temperatur 12 Stunden beläßt; es erfährt dabei eine innere Verzuckerung. Das geweichte Malz wird in die Rösttrommel gebracht, zunächst nicht allzu langsam erhitzt und schließlich bei höherer Temperatur geröstet.

Gutes Farbmaltz soll dunkelbraun bis schwarz gefärbt, aber nicht verkohlt sein; der Geschmack soll nicht brenzlich und kratzig, sondern immer noch etwas

malzig sein; es soll eine bedeutende Färbekraft besitzen und dem Bier keinen unangenehmen Beigeschmack erteilen. Der Stoffverlust bei der Herstellung von Farbmaltz ist recht groß; 100 kg Darmmalz geben nur ca. 80 kg Farbmaltz. Gutes Farbmaltz gibt noch bis zu 60 % Extrakt und in diesem 15–20 % Rohmaltose.

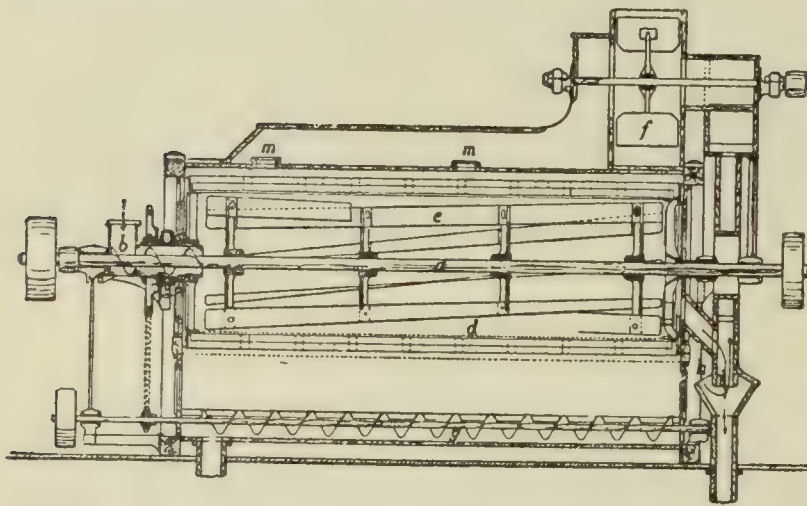


Abb. 224. Malzputz- und Entkeimungsmaschine von
GEBR. SECK, Dresden.

a Welle mit Antrieb; b Zuführungsschnecke für das Malz;
d Siebzylinder; e Stahlschläger des Flügelwerkes; f Exhaustor;
g Transportschnecke; h Auslauf für entkeimtes Malz und
Einströmöffnung für die Luft; m Schieber.

und glasig ist. Es wird hergestellt, indem Grünmalz oder stark durchfeuchtetes Darmmalz bei 60–70° 1–2 Stunden einer inneren Verzuckerung unterzogen und dann auf 110° erhitzt wird. Statt in der Rösttrommel kann man das Malz auch in einem Druckgefäß mit Dampf von 1–1½ Atm. erhitzen.

Sowohl Farb- als Caramelmalz verzuckern nicht mehr aus sich; besonders letzteres ist sehr hart und glasig und muß zwecks guter Ausbeutung sehr fein geschrotet und am besten gekocht werden. Caramelmalz hat nur eine geringe Färbekraft und kann Farbmaltz nicht ersetzen; es findet nur Verwendung, um den damit hergestellten Bieren einen runderen, volleren Malzgeschmack zu verleihen.

Sowohl Farb- als Caramelmalz enthalten ein Röstprodukt, Maltol genannt, das mit Eisenchlorid Violettfröbung, also die gleiche Reaktion gibt wie die Salicylsäure, deren Zusatz zum Bier bekanntlich verboten ist. Das ist bei der Untersuchung von Bieren, die unter Mitverwendung von Farb- oder Caramelmalz hergestellt wurden, zu beachten.

II. Die Gewinnung der Würze oder das Brauen im engeren Sinne.

1. Das Schroteten des Malzes.

Die Würze wird durch Extrahieren des Malzes mit Wasser nach bestimmten Regeln gewonnen. Um die Extraktion möglichst rasch und vollkommen durch-

führen zu können, muß das Malz zunächst zerkleinert, geschrotet werden. Das geschieht mittels eigens zu diesem Zwecke gebauter Malzschrotmühlen. Vor dem Schroten wird das Malz nochmals auf einer Putz- und Poliermaschine gründlich gereinigt.

Die Beschaffenheit des Malzschrotes ist von ausschlaggebender Bedeutung für den Verlauf des Läuterprozesses und die aus dem Malz zu gewinnende Extrakt- ausbeute. Grobe Schrote geben weniger Extrakt in Lösung, läutern aber gut, lassen also den gelösten Extrakt leicht gewinnen; feine Schrote lösen sich beim Maischen weitgehender auf, erschweren aber in vielen Fällen das Läutern und bedingen dadurch wiederum Extraktverluste.

Maßgebend für die Güte des Schrotes ist die Beschaffenheit der Hülsen und die Menge des im Schrot enthaltenen Mehles. Die Hülsen sollen sauber vom Endosperm entleert, aber nicht zu sehr zertrümmert sein, weil sich sonst die Treber im Läuterbottich zu dicht lagern, was das Läutern erschwert; der Mehlsanteil soll nicht zu hoch sein, weil dadurch die Teigschicht, die sich beim Läutern auf den Trebern ablagert, ungebührlich vermehrt wird, den Durchgang der Würze erschwert und das Läutern verzögert, was meistens mit Ausbeuteverlusten verbunden ist. Im Interesse der Ausbeute liegt es ferner, daß das Schrot arm ist an Grobgries, der sich nur schwer löst; insbesondere soll den Hülsen kein Grobgries anhaften, denn meistens entstammt dieser gerade den am wenigsten gelösten Anteilen des Malzes.

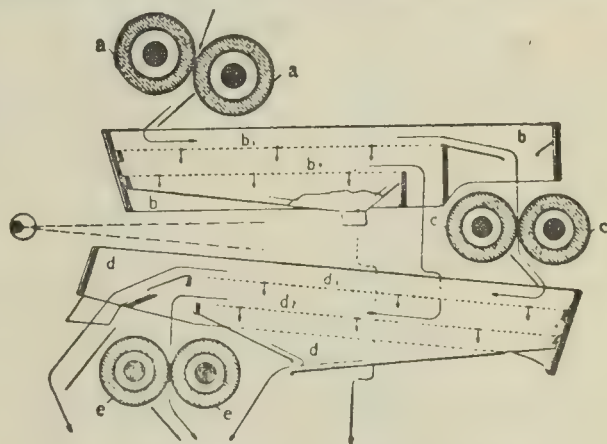


Abb. 225. Sechswalzenmühle.

Ein gutes Schrot soll also enthalten einen dem Spelzengehalt des Malzes annähernd entsprechenden Anteil längsgerissener, sauber ausgemahlener Hülsen, keinen Grobgries, sondern in der Hauptsache Feingries und möglichst wenig Feinmehl, vor allem wenig Pudermehl.

Zur Prüfung des Schrotes auf seine Zusammensetzung zerlegt man es durch einen Siebsatz in mehrere Anteile, die in ihrer prozentischen Menge bestimmt werden. Ein obigen Vorschriften entsprechendes Schrot ist nur auf einer Sechswalzenmühle mit drei Mahldurchgängen herzustellen. Die Arbeitsweise auf einer solchen Mühle, wie sie die MÜHLENBAUANSTALT VORM. GEBR. SECK in Dresden (Abb. 225) auf den Markt bringt, gestaltet sich folgendermaßen:

Die ganzen Mehlkörner fallen auf das erste Walzenpaar *a a*, das zum besseren Greifen der Körner schwach geriffelt ist. Hier wird das Malz grob vorgebrochen. Das grobe Schrot fällt auf das obere Sieb *b1* des Schüttelsiebes *b*. Durch die Maschen des Siebes *b1* fallen Mehl und Gries hindurch auf das Sieb *b2*, auf dem sie getrennt werden. Das Mehl, das sog. Primärmehl, wird sofort durch seitliche Kanäle aus der Mühle abgeführt nach dem Schrotkasten, während die Gries das Sieb *d2* passieren, von dort auf die geriffelten Walzen *e e* gehen und hier zu Feingries gemahlen werden. Aus dem Sieb *b1* verbleiben die groben Hülsen mit anhaftendem Endosperm und harten Spitzen; sie gehen auf die Walzen *c c* und werden dort zerkleinert und ausgemahlen. Das Mahlprodukt fällt auf das obere Sieb *d1* des zweiten Schüttelsiebes *d*. Auf dem Sieb bleiben die ausgemahlene Hülsen, die durch einen besonderen Ausgang dem Schrotkasten zugeführt werden. Das ausgesiebte Produkt, ein Gemisch von Mehl und Griesen, fällt auf das Sieb *d2* zu den von dem Walzenpaar *a a* kommenden Griesen; Feingries und Mehl werden abgesiebt; die Grobgriesen gehen auf das Walzenpaar *e e* und werden dort in Feingries verwandelt. Die Mühle liefert also zum Schluß: Primärmehl, Feingries und Sekundärmehl, Hülsen.

Der Schrotkasten, der die Mahlprodukte aufnimmt, ist am besten dreiteilig, um die einzelnen Schrotprodukte getrennt aufnehmen zu können. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, die einzelnen Schrotanteile je nach Wunsch und Bedarf beim

meist mit Dampf; doch bestehen auch heute noch zahlreiche Anlagen, die mit direktem Feuer anwärmen und kochen.

Zur Gewinnung der Würze aus der Maische nach beendigtem Maischverfahren benutzt man entweder den Läuterbottich oder das Maischefilter. Der Läuterbottich ist ausgerüstet mit einem Seih- oder Läuterboden, der Läuterbatterie, bestehend aus Läuterrohren und Läuterhähnen und der Sammelmulde (Grand), der Trübwürzepumpe, der Anschwänzvorrichtung und einer Auflocker- und Austrebermaschine. Der Läuterboden, auch Senkboden genannt, besteht aus einzelnen, etwa 4–5 mm dicken, fein gelochten oder geschlitzten Platten, meistens aus Bronze, die dicht aneinandergepaßt sein müssen, damit keine festen Anteile der Maische (Treber) durch die Fugen gehen. Auf dem Senkboden bleiben die Treber zurück, durch seine Öff-

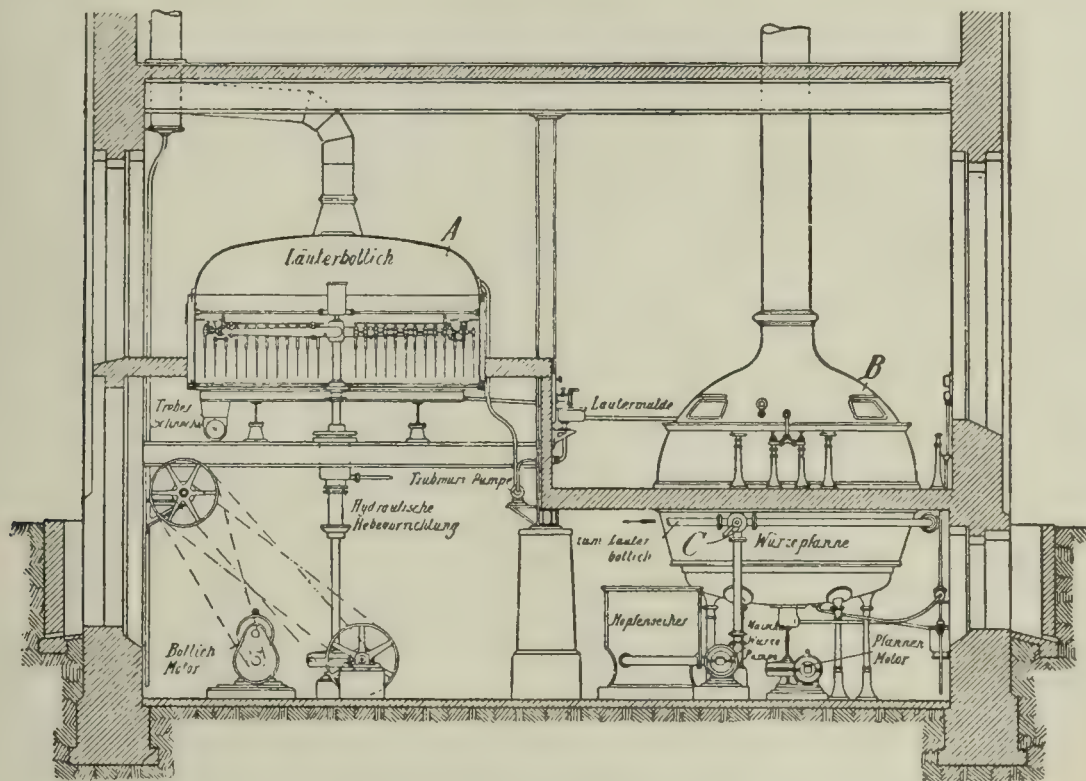


Abb. 227. Einfaches Sudwerk.

nungen fließt die klare Würze ab. Der Senkboden ruht auf kleinen Füßchen, so daß zwischen ihm und dem Bottichboden ein Zwischenraum bleibt, durch den die Würze abziehen kann. Die Läuterrohre werden auf dem Bottichboden so verteilt, daß jedem einzelnen Rohr ein gleich großer Wirkungskreis zufällt; sie gehen mit geringerem Gefälle durch die Läuterhähne nach der Sammelmulde, aus der die Würze nach der Würzpfanne abfließt, um hier mit Hopfen gekocht zu werden. Zur Aufbringung des zum Auslaugen der Treber nötigen heißen Wassers dient oft ein „Drehkreuz“, d. h. ein mit zahlreichen Löchern versehenes drehbares Rohr, das durch den Druck des einfließenden Wassers in Rotation versetzt wird. In neuerer Zeit verzichtet man auf das Drehkreuz und führt das heiße Wasser durch eine Schlauchleitung auf ein tellerartiges Gefäß, das über den Trebern schwimmt und es gleichmäßig über die Treber verteilt („Schwimmkiste“). Eine besondere Einrichtung dient zum Auflockern der Treber zwecks besserer Auslaugung; sie besteht aus zahlreichen, auf einer drehbaren Doppelwelle „versetzten“ Schneidmessern, die die Treber kontinuierlich durchschneiden und sich während des Betriebes automatisch tiefer einsenken, bis sie etwa 10 cm vom Senkboden ihren tiefsten Stand erreicht haben.

An Stelle des früher allgemein benutzten Läuterbottichs tritt in neuerer Zeit immer mehr das Maischefilter.

Es ist eine der Filterpresse ähnliche Vorrichtung. Sie wird in der Regel als ein Rahmenplattenfilter mit Tucheinlage ausgeführt. Die Rahmen sind meistens viereckig. Rahmen und Platten werden in abwechselnder Reihenfolge, auf zwei starken Trägern hängend, angeordnet und durch starke Endplatten (Kopfstücke) mittels Zugstangen zusammengepreßt, entweder durch Schraubenspindeln mit Schneckenradantrieb oder durch hydraulische Preßzylinder. Jeder Rahmen wird gegen die Platte durch starke Filtertücher aus Baumwollentoff abgedichtet, die von der oberen Kante der Platten nach beiden Seiten herabhängen. Zur Schonung der Tücher und zur Erreichung einer guten Abdichtung werden die Platten mit eingelegten schmalen Gummileisten ausgestattet. Die durch die Rahmen gebildeten Hohlräume haben je nach der Größe der Platten eine Stärke von 5–8 cm, die zur Aufnahme der von der Würze zu trennenden Treber dienen. Die Platten sind meistens volle gußeiserne Scheiben mit senkrecht verlaufenden Rippen oder Rahmen mit einem stabförmigen Gitter-



Abb. 228. Sudhaus der MASCHINENFABRIK F. WEIGEL NACHF., Neuland-Neisse.

werk. Die Rippen oder Stäbe dienen den Filtertüchern als Auflage und bilden hinter je einer Treberkuchenschicht die Hohlräume, in denen sich die abgeläuterte Würze sammelt.

Platten und Rahmen eines Maischefilters der MASCHINENFABRIK F. WEIGEL NACHF. in Neuland-Neisse sind in Abb. 229 dargestellt.

Die Arbeitsweise des Filters vollzieht sich so, daß die Maische mittels Maischepumpe in den Einlaufkanal *A* gefördert wird und von hier durch die Verbindungsöffnungen *B* in die Hohlräume der Rahmen *T* gelangt. Während die blanke Würze durch die Tücher *F* hindurchdringt und zwischen den Rippen der Platten 2 abwärts zu den Hähnen *H*, mit denen jede Platte versehen ist, und von hier in eine offene Läutermulde gelangt, sammeln sich die Treber in den Hohlräumen an, die von den gesamten Trebern einer Maische völlig ausgefüllt werden müssen. Ist auf diese Weise die ganze Maische in das Filter eingepumpt und die Würze (Vorderwürze) abgelassen, so wird zunächst der noch in den Trebern befindliche Würzerest so weit als möglich mit Dampf oder Luft ausgetrieben, die durch einen der beiden Kanäle *C*₁ oder *C*₂ in die von den Platten und den Tüchern gebildeten Zwischenräume gedrückt werden. Das weitere Aussüßen der Treber erfolgt in der Weise, daß zunächst das in dem Filter vorhandene Dampf- und Luftgemisch durch kleine Entlüftungshähne, die am oberen Ende der Platten sitzen, entleert wird und darauf durch den Einlaufkanal *C*₁ bzw. *C*₂ reines Wasser von ca. 80° in das Filter, stets auf die eine Seite des Treberkuchens, eingelassen wird, am besten mittels eines Druckgefäßes oder, wo dieses fehlt, mittels einer Pumpe. Das Wasser durchdringt von hier aus die Filtertücher und die Treberschicht und sammelt sich ebenfalls in dem durch die Rippen der benachbarten Platten gebildeten Zwischenraum, um von hier aus durch die Hähne dieser Platte, mit Extrakt beladen, in die Läutermulde und dann weiter in die Würzepfanne abzulaufen. Der letzte Rest

der stark verdünnten Extraktlösung (Glattwasser) wird schließlich durch Dampf oder Luft herausgedrückt.

Nach erfolgter Abläuterung wird die Preßvorrichtung gelöst, und die Rahmen und Platten werden auseinandergeschoben. Die Treber fallen in eine Mulde, werden von dort mittels Schnecke in das Trebermontejus befördert und aus diesem mittels Dampfdruck entweder in die Trebertrocknerei oder auf Transportwagen gedrückt. Die Tücher kommen sofort in die Waschmaschine und werden gereinigt.

Im Anschluß an die Einrichtung des Sudhauses sollen nun die hier zu verrichtenden Arbeiten, das Maischen, das Abläutern und das Würzekochen, eingehender behandelt werden.

I. Das Maischen.

A. Theorie des Maischens.

Bereits in der Gerste sind eine Reihe wasserlöslicher Stoffe enthalten. Beim Mälzen wird die Menge dieser Stoffe noch vermehrt, es werden hierbei wasser-

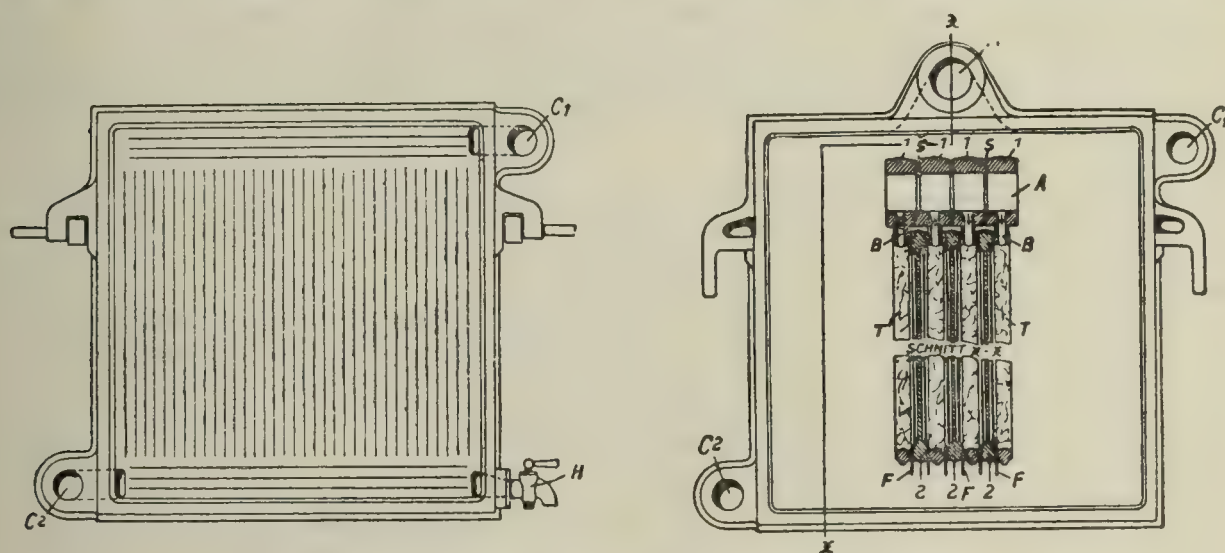


Abb. 229. Platten und Rahmen eines Maischefilters.

lösliche Substanzen aus unlöslichen gebildet. Das Darrmalz enthält an wasserlöslichen Substanzen Zucker, stickstoffhaltige Körper, zum größten Teil Abbauprodukte des Eiweißes (koagulierbares Eiweiß, Albumosen, Malzpeptone, Amide), Enzyme der verschiedensten Art, ferner Pentosane, Gummi- und Pektinstoffe, Aschenbestandteile. Der weitaus größte Teil des Malzes ist jedoch in Wasser unlöslich, und es ist die Aufgabe des Maischens, diese unlöslichen Körper in eine passende wasserlösliche Form überzuführen. Die beim Maischen in Lösung gegangenen Stoffe nennt man Extrakt, die wässrige Lösung des Extraktes heißt Würze.

Unter den Bestandteilen des Malzes, die von Haus aus unlöslich, aber beim Maischen in löslichen Extrakt übergeführt werden, steht an erster Stelle das Stärkemehl, in zweiter Linie stehen die stickstoffhaltigen Bestandteile des Malzes, die Eiweißstoffe. Die Art und das Mengenverhältnis der Umwandlungsstoffe, die beim Maischen aus der Stärke und den Eiweißstoffen gebildet werden, sind von grundlegender Bedeutung für die Zusammensetzung der Würze und damit für den Werdegang des Bieres und seine Wertigenschaften.

Die Lösung der Stärke und des Eiweißes, ebenso der weitere Abbau der zur Lösung gebrachten Stärke und des löslich gewordenen Eiweißes wird durch Enzyme bewirkt. Das Stärkeenzym ist die Diastase, das Eiweißenzym die Peptase. Die Tätigkeit dieser Enzyme in bezug auf die Art und das Mengenverhältnis der Abbauprodukte der Stärke und des Eiweißes ist abhängig von den Temperaturen, bei denen diese Enzyme beim Maischen zur Wirkung gebracht werden, und von der Zeitdauer ihrer Einwirkungen bei verschiedenen Temperaturen.

Die Kunst des Maischens, gipfelnd in der Herstellung von dem Charakter des zu erzeugenden Bieres entsprechend zusammengesetzten Würzen, besteht also darin, die Wirkung der Enzyme so zu leiten, daß sowohl aus der Stärke, als auch aus den Eiweißstoffen nicht nur eine bestimmte Art, sondern auch ein bestimmtes Mengenverhältnis der abgebauten Stoffe erzielt wird.

Diastase und Peptase sind in bezug auf ihre Tätigkeit nicht von gleichen Zeit- und Temperaturbedingungen abhängig; die Stärke- und Eiweißabbauvorgänge verlaufen teils hintereinander, teils nebeneinander; sie sind in ihrem Endergebnis bei derselben Temperatur ganz verschieden, und jedem der beiden Enzyme muß beim Maischen besonders Rechnung getragen werden.

1. Die Verzuckerung der Stärke beim Maischen durch die Diastase. Über den Stärkeabbau durch die Diastase ist man trotz vieler, auf diesem Gebiete durchgeführter Arbeiten immer noch nicht restlos orientiert. Bei den nachstehenden Erörterungen über die Verzuckerung der Stärke beim Maischen halten wir es zweckmäßig mit der einfachsten Theorie des Verzuckerungsprozesses, die es uns gestattet, einmal die Vorgänge, die sich beim Maischen abspielen, zu verstehen, dann aber auch uns in den Stand setzt, diese Vorgänge in ihrer praktischen Tragweite zu beurteilen und zu beherrschen. Die Stärkeverzuckerungsprodukte interessieren vom Standpunkte des Brauers in erster Linie in bezug auf das Verhalten dieser Stoffe gegen die Hefe. Von diesem Gesichtspunkte aus unterschied man früher leicht vergärbare Stoffe (Maltose), die in der Hauptgärung zum weitaus größten Teil oder ganz vergären, schwer vergärbare Stoffe (Maltodextrine), die das Gärungssubstrat der Nachgärung bilden, und unvergärbare Stoffe (Dextrine), die weder in der Haupt-, noch in der Nachgärung angegriffen werden und unverändert sich im Bier wiederfinden. Die Existenz der leicht vergärbaren Maltose und der unvergärbaren Dextrine ist unzweifelhaft nachgewiesen; die Existenz der sog. schwervergärbaren Stoffe ist noch strittig. Sie ist auch zur Erklärung der Gärungserscheinungen in der Praxis, bestehend in einer kräftig verlaufenden Hauptgärung und einer langsam wieder einsetzenden und langsam verlaufenden Nachgärung, nicht unbedingt notwendig. Man kann sich sehr wohl, abgesehen von ihrer absoluten theoretischen Wichtigkeit, mit der Ansicht abfinden, daß aus der Stärke nur vergärbare und nicht vergärbare Stoffe, d. h. Zucker und Dextrin gebildet werden. Das Verhältnis dieser beiden Arten von Stärkeverzuckerungsprodukten zueinander bestimmt den Endvergärungsgrad und damit wesentliche Charaktereigenschaften des Bieres.

Es ist in bezug auf die Stärkeverzuckerung die Aufgabe des Brauers, bei einem gegebenen Malz die Verzuckerung beim Maischen so zu leiten, daß das Verhältnis von gebildetem Zucker zu gebildetem Dextrin, das kein ein für alle Mal feststehendes ist, den Wünschen und Bedürfnissen im Einzelfall entspricht. Daneben läuft noch die zweite Aufgabe, möglichst alle Stärke zum Abbau zu bringen und als Extrakt zu gewinnen.

Die Wirkung der Diastase auf die Stärke hängt von zwei Faktoren ab, von der Zeit und der Temperatur. Der maßgebendste dieser beiden Faktoren ist die Temperatur; die Zeit ist meistens durch die Verhältnisse vorgeschrieben und wird nur innerhalb relativ enger Grenzen variiert, soweit die Stärkeverzuckerung beim Maischen in Betracht kommt.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur auf den diastatischen Stärkeabbau muß man den Zustand berücksichtigen, in dem die Stärke der Diastase geboten wird, ob roh oder durch Kochen verkleistert. Das rohe, nicht verkleisterte Stärkekorn wird in der Kälte innerhalb der Zeitgrenzen, die für das Maischen in der Praxis gesteckt sind, überhaupt nicht angegriffen. Mit zunehmender Temperatur zeigt sich von gewissen Temperaturgraden ab der lösende Einfluß der Diastase auf die Stärke. Von 60° aufwärts bis zur Höchsttemperatur beim Maischen, die mit der sog. Abmaischtemperatur bei 75–80° erreicht wird, geht die Lösung der Stärke außerordentlich schnell vor sich, und die Verzuckerung folgt der Lösung auf dem Fuße nach. Verkleisterte Stärke wird von der Diastase bereits in der Kälte, wenn auch langsam, angegriffen, d. h. verflüssigt und verzuckert. Mit steigender Temperatur wird die Einwirkung der Diastase immer intensiver; doch kommen auch hier wegen der durch die Zeit und andere Umstände gegebenen Verhältnisse erst Temperaturen von 55–60° in Betracht. Bei 70° und noch höherer Temperatur erfolgt die Verflüssigung der verkleisterten Stärke sehr schnell, fast plötzlich.

Die Kunst des Maischens in bezug auf den Stärkeabbau beruht in der Hauptsache in der Wahl derjenigen Temperaturen, bei denen die Stärkelösung und -verzuckerung am schnellsten vor sich geht und das erwünschte Verhältnis von Zucker zu Dextrin getroffen wird.

Eine gewisse Schwierigkeit in dieser Beziehung erwächst aus dem Umstand, daß die Bedingungen für schnelle Stärkelösungen und -verzuckerungen einerseits und für die Regulierungen des Maltose-Dextrinverhältnisses andererseits nicht immer zusammenfallen. Gewöhnlich versteht man unter einer normalen Verzuckerung in der Praxis die sog. jodnormale Verzuckerung, die dann erreicht ist, wenn sich die Verzuckerungsprodukte mit Jod nicht mehr färben, d. h. wenn das gebildete Dextrin zur Gruppe der Achroo-Dextrine gehört, die sich mit Jod nicht färben. Bei dieser Art der Beurteilung läßt man aber ganz außer Beachtung das Verhältnis des gebildeten Zuckers zum gebildeten Dextrin, das aber keinesfalls zu vernachlässigen ist.

Unter der „günstigsten Verzuckerungstemperatur“ versteht man in der Praxis meist die Temperatur, bei der das Verzuckerungsgemisch, d. h. die Maische oder die Würze am schnellsten jodnormal wird. Zutreffender würde man darunter diejenige Temperatur verstehen müssen, bei der in der kürzesten Zeit aus der Stärke am meisten Zucker gebildet wird, also das Verhältnis von Zucker zu Dextrin am größten ist. Beide Momente decken sich keineswegs; denn die Temperaturen, bei denen die jodnormale Verzuckerung am schnellsten eintritt, haben nicht das Zuckeroptimum zur Folge, und bei der Verzuckerung bei der für das Zuckeroptimum günstigsten Temperatur bedarf es einer erheblich längeren Verzuckerungsdauer bis zur jodnormalen Verzuckerung. Bei normalen, d. h. gut gelösten Malzen, ebenso bei weniger gut gelösten Malzen nach geeigneter Vorbehandlung findet gewöhnlich die Verzuckerung so schnell und weitgehend statt, daß man die günstigsten Verzuckerungstemperaturen eher vermeiden als besonders pflegen muß.

Die günstigste Verzuckerungstemperatur liegt zwischen 55 und 68°, d. h. innerhalb dieser Temperaturen wird in der kürzesten Zeit am meisten Maltose gebildet. Von 68° aufwärts nimmt die Zuckerbildung immer mehr ab, um bei 80° so gut wie ganz aufzuhören. Hat man also die Absicht, sehr viel Zucker beim Maischen zu bilden, so muß die Temperatur der gekochten Maische, die die

verkleisterte Stärke enthält, längere Zeit zwischen 55 und 68° gehalten werden. Will man dagegen, was zumeist bei der Verarbeitung guter, heller Malze der Fall ist, die Verzuckerung etwas hemmen, d. h. das Verhältnis von Zucker zu Dextrin zugunsten des letzteren verschieben, so wird man die günstigsten Verzuckerungstemperaturen schneller übergehen, bzw. ganz ausschalten und den Stärkeabbau bei höheren Temperaturen, etwa von 70° aufwärts vor sich gehen lassen. Das hat gleichzeitig den Vorteil, daß bei dieser Temperatur die Lösung der Stärke schneller erfolgt und gleichzeitig das jodnormale Stadium früher erreicht wird. Daß das der Fall ist, beweist die Tatsache, daß die jodnormale Verzuckerung der Maische manchmal selbst bei 70° ungebührlich lange auf sich warten läßt, während sie bei der darauf folgenden Steigerung der Temperatur um einige Grade schnell erreicht wird.

Der Verlauf der Verzuckerung der Stärke durch Diastase ist nicht nur abhängig von der Zeit und der Temperatur, sondern auch von der Menge und dem Zustand der Diastase. Die Menge und der Zustand der Diastase werden, ein in bezug auf Diastasegehalt normales Grünmalz vorausgesetzt, in der Hauptsache bedingt durch die Behandlung des Malzes auf der Darre. Helle Malze, die vorsichtig, aber nicht allzu langsam vorgetrocknet und dann nicht allzu hoch abgedarrt wurden, enthalten zumeist viel Diastase von hoher Wirkungskraft; dunkle Malze von hoher Abdarrung sind infolge der eigenartigen Behandlung dieser Malze auf der Darre nicht nur diastaseärmer, sondern auch erheblich schwächer in der diastatischen Wirksamkeit. Beide Malztypen wird man also, um die erwünschten Verzuckerungsverhältnisse zu erreichen, beim Maischen ganz verschieden zu behandeln haben. Dunklen Malzen wird man nicht nur ein zeitlich längeres Maischverfahren angedeihen lassen, man wird auch die Temperaturen, bei denen die Verzuckerung am günstigsten verläuft, mehr betonen müssen. Helle, diastasereiche Malze wird man kürzer maischen bei schneller Übergehung oder gar Vermeidung derjenigen Temperaturen, die der Verzuckerung besonders günstig sind; vielmehr wird man Temperaturen beim Maischen in den Vordergrund treten lassen, bei denen die Zuckerbildung weniger reichlich ist. Es kann sich dabei selbstverständlich nur um die Regulierung der letzten 5–10% Zucker handeln. In größerem Umfange die Zuckerbildung zu beeinflussen, ist wohl möglich, für die Praxis der Lagerbierbereitung aber nicht ratsam.

Man hat es in der Hand, aus denselben Malz lediglich durch die Führung des Maischens Würzen zu erzeugen mit 20–70% Zucker durch Ausschaltung oder Betonung der günstigen Verzuckerungstemperaturen. Sehr zuckerarme Würzen, die wenig vergären und alhoholarme Biere liefern, kommen höchstens bei Spezialbieren in Betracht, deren Vorzug in einem größeren Dextrinreichtum, verbunden mit Alkoholarmut, liegt. Die hellen Lagerbiere brauchen, wenn sie in ihrem Charakter nicht Not leiden sollen, zuckerreichere, höher vergärende Würzen, also mehr Alkohol; 11%ige helle Lagerbiere sollen nie unter 3%, 12%ige nicht unter 3,5% Alkohol enthalten. In diesem Sinne wird man das Maischverfahren zu studieren und gegebenenfalls abzuändern haben. Über den beim Maischen erzielten Zuckergehalt der Würze informiert man sich am schnellsten durch die Bestimmung des Endvergärungsgrades, indem man die Würze mit reichlich Hefe versetzt und bei warmer Temperatur vollständig vergärt. Auf Grund der hierbei erhaltenen Ergebnisse ändert man dann, wenn nötig, das Maischverfahren bezüglich der Stärkeverzuckerung.

Dunkle Biere aus hoch abgedarrten Malzen sind neben anderem charakterisiert durch geringen Alkoholgehalt, der z. T. durch weniger vollkommene Vergärung des Zuckers bedingt ist, aber auch abhängig ist von dem Zuckergehalt der Würze, der entsprechend niedriger sein muß. Meistens wird man sich jedoch bei richtig hergestellten, typischen Münchener Malzen in dieser Beziehung keine besondere Mühe zu geben haben, da diese Malze bereits auf der Darre auf ihren Endzweck abgestimmt sind und auch bei längerem Maischen und stärkerer Betonung der künstlichen Verzuckerungstemperaturen keine allzu zuckerreichen Würzen liefern.

Abgesehen von der Schwächung der Diastase bei höheren Temperaturen, bleibt auch ihre Menge bei Maischverfahren, die mit dem Kochen der Gesamtmaische oder von Teilmaischen arbeiten, nicht dieselbe; sie wird nach jedesmaligem Maischekochen nicht nur geringer an Menge, sondern auch infolge der Temperatursteigerung immer schwächer in ihrer Wirkung; das wird man bei der Wahl des Maischverfahrens zu beachten haben.

Wird beim Maischen keine Maische gekocht, so findet eine eigentliche Diastasevernichtung nicht statt, vielmehr nur eine allmähliche Schwächung derselben infolge der Temperatursteigerung. Infusionsverfahren, wie man derartige Maischverfahren nennt, werden aber in Deutschland nur selten geübt.

2. Der Abbau des Eiweißes beim Maischen durch die Peptase. Wenn auch in bezug auf die dabei in Betracht kommenden Mengen geringfügiger, so doch nicht weniger wichtig als der Stärkeabbau ist der Abbau, den die Eiweißstoffe beim Maischen durch die Peptase erfahren. Eine normale Würze muß zwei Gruppen von stickstoffhaltigen Körpern (Eiweißabbauprodukten) enthalten: solche, die der Hefenahrung dienen, also nötig sind zu einer kräftigen, normalen Gärung und einer ausreichenden Hefenvermehrung (assimilierbare Stickstoffsubstanzen), und solche, die zwar für die Hefe belanglos, aber für die Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit des Bieres von höchster Bedeutung sind (nicht assimilierbare Stickstoffsubstanzen). Zur ersten Gruppe gehören die Aminosäuren und Malzpeptone, zur zweiten Gruppe in erster Linie Stickstoffverbindungen von der Art der Albumosen. Der Maischvorgang ist so zu leiten und zu beeinflussen, daß beide Gruppen von Körpern im richtigen Mengenverhältnis entstehen bzw. erhalten bleiben.

Während beim Mälzen im Verhältnis zur Gesamtmenge der Stärke nur relativ geringe Mengen derselben von der Diastase abgebaut werden, findet daneben durch die Peptase ein viel weiter gehender Eiweißabbau statt. Die Gerste enthält bereits wechselnde Mengen von löslichen Stickstoffkörpern, d. h. abgebauten Eiweißstoffen; ungleich reicher daran ist das Malz. Dieses enthält etwa die Hälfte des Gesamteiweißes bereits in wasserlöslicher Form. Die lösende Wirkung der Peptase beim Maischen ist demgegenüber verhältnismäßig geringfügig, doch durchaus nicht außer acht zu lassen, wenngleich die,

Stärkelösung und -verzuckerung durch ihre Massenhaftigkeit viel mehr beim Maischen in den Vordergrund tritt.

Bezüglich des Eiweißabbaues beim Maischen hat man ebenso wie beim Stärkeabbau nicht nur zu berücksichtigen die Löslichmachung der an sich unlöslichen Eiweißstoffe des Malzes, sondern noch vielmehr den weiteren Abbau, den die löslich gemachten Eiweißstoffe erfahren.

Sehr lang gewachsene und sehr gut gelöste Malze, noch mehr die überlöst („zu guten“) Malze enthalten bereits reichliche Mengen gelöster und weit abgebauter Stickstoffverbindungen. Bei der Verarbeitung derartiger Malze wird man sein Hauptaugenmerk auf die Erhaltung der im Malz vorgebildeten Stickstoffverbindungen zu richten und einen weiteren Abbau derselben zu vermeiden haben. Das ist in erster Linie der Fall bei derartigen hellen Malzen, deren peptatische Kraft auf der Darre nicht genügend geschwächt wurde. Weniger in Betracht kommen die Münchener, d. h. hochabgedarrten Malze, die zwar ebenfalls weit gelösten Grünmalzen entstammen und infolgedessen reich sind an weitabgebauten Eiweißstoffen, die aber infolge der Schwächung der Peptase durch die hohen Abdarrtemperaturen weit weniger Gefahr laufen, beim Maischen, selbst bei längerer Maischdauer und bei der Wirkung von der Peptase an sich günstigeren Temperaturen, einen noch weiteren oder gar zu weiten Abbau der Eiweißstoffe zu erfahren, wenigstens unter den für die Maischarbeit durch die praktischen Verhältnisse gegebenen Bedingungen.

Helle Malze vorgenannter Art wird man also kürzer maischen müssen unter rascherer Übergehung oder vollständiger Ausschaltung der die Wirkung der Peptase begünstigenden Temperaturen, während die entsprechenden dunklen Malze in dieser Beziehung weniger Berücksichtigung verlangen oder sogar eine Unterstützung beim Maischen durch Innehaltung günstiger Eiweißtemperaturen vertragen.

Weniger lang gewachsene bzw. weniger weit gelöste helle Malze, z. B. die vom böhmischen Typus, vertragen nicht nur ein vorsichtigeres und der Wirkung der Peptase günstiges Maischverfahren, sie erfordern es unter Umständen. Ausgesprochen schlecht gelöste Malze müssen sogar nach Maischverfahren verarbeitet werden, die sowohl für den Eiweißabbau längere Zeit, als auch die günstigsten Abbaupemperaturen gewähren.

Ebenso wie die Diastase ist auch die Peptase in ihrer Wirkung abhängig sowohl von der Einwirkungsdauer als auch von der Temperatur. Trotz längerer Peptonisationsdauer und trotz der günstigsten Temperaturen sind jedoch die Eiweißlösung und der Eiweißabbau beim Maischen lange nicht so mächtig wie der Stärkeabbau.

Die Wirkungen der Peptase beim Maischen ist noch nicht so gut erforscht wie die der Diastase. Sie wirkt bereits in der Kälte, zwar langsam, jedoch weitgehend. Sie braucht längere Zeit, doch scheint sie dann ihre lösende Wirkung auch auf das unlösliche Eiweiß des Malzes zu erstrecken. Das Eiweiß der Aleuronschicht überdauert den ganzen Maischvorgang, d. h. es wird überhaupt nicht gelöst. Darauf beruht wohl in der Hauptsache die Wirkung des sog. „Vormaischens“, d. h. des kalten Einmaischens und vielstündigen Stehenlassens der Maischen. Die Würzen aus vorgemaischten Maischen sind stets stickstoffreicher als die aus nicht vorgemaischten, im übrigen nach dem gleichen Maischverfahren hergestellten Würzen. Mit steigender Temperatur wächst die Wirkung der Peptase, und sie erreicht ihr Maximum bei etwa 50°. Bei dieser Temperatur findet ebenfalls nicht nur Eiweißlösung, sondern auch ein Abbau der gelösten Eiweißstoffe statt: es wird koagulierbares Eiweiß zu nicht mehr koagulierbarem Eiweiß, offenbar vom Charakter der Albumosen abgebaut, diese werden zu sog. Peptonen und noch weiter zu Aminosäuren peptonisiert. Bei 60° ist die Wirkung der Peptase schon erheblich schwächer, doch findet bei dieser Temperatur noch eine sehr deutliche Abnahme des koagulierbaren Eiweißes statt, ebenso geht noch der Albumosenstickstoff zurück, dagegen nimmt der Peptonstickstoff zu; über diesen hinaus scheint der Eiweißabbau bei dieser Temperatur nicht zu gehen. Bei Temperaturen über 60° stellt die Peptase ihre Wirkung beim Maischen allmählich ganz ein.

Diese Tatsachen verdienen beim Maischen Berücksichtigung. Je nach der Beschaffenheit des Malzes wird man bestimmte Peptonisationstemperaturen zu betonen oder mehr oder weniger zu meiden haben. Weit gelöste und überlöst helle Malze, deren enzymatische Kraft auf der Darre nicht sehr stark geschwächt wurde, die bereits auf der Tenne einen weitgehenden Abbau der Eiweißstoffe erfahren haben, wird man also zweckmäßig unter möglichster Ausschaltung der dem Eiweißabbau günstigen Temperaturen meiden, also entweder bei niederen Temperaturen vormaischen und tunlichst schnell auf die Temperaturen zwischen 60 und 70° bringen, oder aber gleich mit etwa 63° einmaischen. Weniger weit gelöste Malze, die auch zugleich meistens peptatisch schwächer sind, vertragen schon beim Maischen sowohl eine Eiweißlösung als auch einen Eiweißabbau; sie brauchen also in bezug auf Peptonisation nicht eigens geschont zu werden. Kurzmalze dagegen verlangen unter allen Umständen ein Maischverfahren, das sowohl der Eiweißlösung, als auch dem Eiweißabbau ausgesprochen förderlich ist. Man wird solche Malze also nicht nur längere Zeit vormaischen, sondern auch einige Zeit bei der günstigen Eiweißtemperatur von 50° maischen.

3. Verhalten der übrigen Bestandteile des Malzes beim Maischen. Außer der Stärke und dem Zucker befinden sich im Malz noch andere Kohlenhydrate: Amylane, Gummistoffe und Pentosane, die teils bereits in der Gerste in löslicher Form vorhanden waren, teils beim Mälzen und weiterhin beim Maischen in lösliche Verbindung übergeführt werden. Die beiden erstgenannten Körper haben vielleicht einen kleinen Einfluß auf die Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit, besitzen jedoch keinesfalls einen schädlichen Einfluß auf die übrigen Eigenschaften des Bieres, z. B. auf den Geschmack; das gilt auch besonders für die in dieser Beziehung zu Unrecht in schlechtem Ruf stehenden Pentosane.

Bei längerem Maischen von Malzen, die bei niedriger Temperatur abgedarrt sind, bei mittleren Temperaturen können beim Maischprozeß auch noch zellstoffartige Kohlenhydrate durch die Cytase in Lösung übergeführt werden.

Unter den Mineralstoffen des Malzes interessieren am meisten die Phosphorsäureverbindungen. In der Gerste ist in der Regel nur wenig oder gar keine Mineralphosphorsäure enthalten, sondern eine organische Phosphorsäure, die an verschiedene Basen gebunden ist: Phytin. Beim Mälzen wird das Phytin gespalten in einen organischen Anteil, Inosit, und mineralische Phosphate. Beim Maischen setzt sich diese Spaltung fort, doch ist auch in Würze und Bier noch organische Phosphorsäure enthalten. Das Enzym, das die Spaltung der organischen Phosphorsäureverbindungen bewirkt, heißt Phytase. Wie weit man den Phytasevorgängen beim Maischen noch Rechnung zu tragen hat, ist noch nicht geklärt. Die Phosphate dienen hauptsächlich zur Hefenernährung, und an ihnen dürfte selten in der Würze Mangel sein. Die Phytase arbeitet am günstigsten bei einer Temperatur von 50°. Alle Maßnahmen, die bei der Verarbeitung schlecht gelöster Malze zu ergreifen sind, können auch die Löslichmachung der Mineralstoffe fördern.

4. Die Bedeutung des Maischekochens. Die meisten Maischverfahren, wie sie heutzutage geübt werden, so mannigfaltig sie auch im übrigen sein mögen, laufen alle auf das einmalige oder wiederholte Kochen verschieden großer Maischanteile oder auch der Gesamtmaische hinaus (Dekoktionsverfahren). Würde man das Maischekochen lediglich als ein Mittel betrachten, die Temperatur der Maische nach und nach auf die Höchsttemperatur (Abmaischtemperatur) zu bringen, so wäre dies jedenfalls ein höchst unvollkommenes und technisch nicht zu rechtfertigendes Mittel. Das Maischekochen hat aber noch andere Wirkungen, die nicht übersehen werden dürfen, wenn sie sich als notwendig erweisen.

a) Beeinflussung des Geschmacks des Bieres. Die Dekoktionsbiere schmecken derber, herzhafter als die Infusionsbiere. Geht der Geschmack des Publikums auf derartige Biere und glaubt man, daß durch das Maischekochen die erwähnte Geschmacksbeeinflussung zu erzielen sei, so wird man das Maischekochen mehr oder weniger intensiv üben. Beim Maischekochen werden voraussichtlich Geschmacksstoffe, vielleicht aus den Spelzen, gelöst, die beim Nichtkochen ungelöst bleiben; andererseits mögen auch die Eiweißstoffe, wenn auch nur in kleinen Mengen, beim Kochen Veränderungen erleiden, durch die sie in ausgesprochene Geschmacksstoffe übergeführt werden. Das dürfte sich besonders bemerkbar machen bei der Feuerkochung in nicht modernen Kochgefäßen, in denen in dicken Maischen bei mangelhaften oder fehlenden Rührwerken und bei über den Maischespiegel hinausgehenden Feuerzügen Überhitzungen nicht ausgeschlossen sind. Zu berücksichtigen ist aber vor allem, daß während des Kochens eines Teiles der Maische der übrige Maischeanteil längere Zeit der Einwirkung gewisser Temperaturen überlassen ist, was sehr wohl zu einer Geschmacksbeeinflussung des Bieres beitragen kann.

b) Schwächung der enzymatischen Kraft der Maische. Durch das Maischekochen werden die Enzyme vernichtet; die enzymatische Kraft der Maische nimmt also bei dem Dekoktionsverfahren stetig ab, ganz abgesehen von der Schwächung der Enzyme durch die Temperatursteigerung der Gesamtmaische. So ist beispielsweise beim Dreimaischverfahren die diastatische Kraft bei 35°=100, bei 53°=61, bei 63°=27 und beim Abmaischen bei 75° nur noch 7. Das Maischekochen ist also offensichtlich auf die enzymatische Kraft der Maische von großem Einfluß. Es wäre aber kein elegantes und immer zum Ziele führendes Mittel zur Beschränkung der enzymatischen Wirkung, z. B. der verzuckernden Wirkung der Diastase. Diesen Zweck könnte man auf andere Weise viel leichter, billiger und sicherer erreichen, z. B. durch Vermeidung oder sehr schnelles Übergehen der für die Diastasewirkung günstigen Temperaturen. Dagegen wird man bei enzymarmen Malzen wohl darauf zu achten haben, daß man durch das Kochen der Maische die Enzyme nicht abtötet, ehe sie Gelegenheit hatten, ihre volle Tätigkeit zu entfalten, oder man wird durch Wegnahme eines Malzauszuges vor dem Kochen der Maische für die Erhaltung der nötigen Menge wirksamer Enzyme Sorge tragen.

c) Aufschließen der schweraufschließbaren Anteile des Malzes und Erhöhung der Ausbeute. Dieses Moment kommt wohl bei nicht sehr gut gelösten Malzen in Betracht, weniger oder gar nicht bei gut und sehr gut gelösten Malzen. Bei nicht gut gelösten Malzen werden durch das Kochen die Membranen der stärkeführenden Zellen zersprengt, die Stärke wird bloßgelegt und verkleistert, und der Wirkung der Diastase zugänglich gemacht. Eine Wirkung in dem gleichen Sinne kann man aber auch schon durch die anderen Maßnahmen erreichen: durch feineres Schrotten, durch Vormaischen, Eiweißbrast u. s. w.

B. Die Praxis des Maischens.

Die Maischarbeit hat den Zweck, bei möglichst hoher Ausbeutung die überhaupt gewinnbaren Bestandteile des Malzes in die Form von wasserlöslichem Extrakt (Würze) überzuführen. Wohl alle Würzen, mögen sie bereitet sein, wie auch immer, enthalten dieselben Arten von Extraktbestandteilen. Die Kunst des Maischens besteht darin, den Extrakt in der richtigen quantitativen Zusammensetzung zu gewinnen. Diese Aufgabe löst der Brauer teils schon in der Mälzerei durch Herstellung von für die einzelnen Bierarten geeigneten Malztypen, dann aber auch durch die Wahl eines geeigneten Maischverfahrens. Der Biercharakter hängt außer vom Malz und der Hopfengabe auch von der Maischarbeit ab; selbstverständlich ist der Einfluß des Malzcharakters auf den Biercharakter unbestritten; typisches Münchener Bier läßt sich nur aus typischem Münchener Malz herstellen, und aus einem

typischen Dortmunder Malz läßt sich kein böhmisches Bier bereiten. Aber innerhalb desselben Biertypus, hergestellt aus demselben typischen Malz, gibt es sehr viele Varianten, die bedingt sein können nicht nur durch die Unterschiede im Malz, im Brauwasser, in der Gärführung und Hefenbehandlung oder in dem biologischen Reinheitsgrad des Betriebes, sondern auch sicherlich im Maischverfahren. Durch das Maischverfahren kann man den Zuckergehalt der Würze und damit den Vergärungsgrad variieren, desgleichen die Art und das Mengenverhältnis der einzelnen Stickstoffverbindungen beeinflussen. Es ist ferner zweifellos, daß man durch Variationen im Maischverfahren kleine Mengen von Stoffen erzeugen oder deren Bildung vermeiden kann, die ausgesprochene Geschmackstoffe sind oder im Verlauf der Gärung und Lagerung des Bieres zur Bildung von Geschmackstoffen Anlaß geben können. Jedenfalls steht es fest, daß man in demselben Betriebe aus einem und demselben Malz unter sonst ganz gleichen Bedingungen lediglich durch Abänderungen im Maischverfahren Biere von ausgesprochen verschiedenem Charakter herstellen kann. Das ist insbesondere heutzutage der Fall, wo man an Stelle des früher fast allenthalben geübten schablonenhaften Dreimaischverfahrens eine ganze Reihe verschiedener Maischverfahren zur Verfügung hat.

Bei der Wahl des Maischverfahrens ist in erster Linie auf den Charakter des zu erwartenden Bieres Rücksicht zu nehmen, dann darf aber auch keinesfalls die ökonomische Seite außer Betracht gelassen werden: die Ausbeute, die Arbeitszeit, der Kohlenverbrauch u. a. m. Für jeden Betrieb ist dasjenige Maischverfahren das beste, das ihm, im übrigen normale Verhältnisse vorausgesetzt, in der kürzesten Arbeitszeit, bei dem geringsten Kohlenverbrauch und bei der höchsten Ausbeute das beste Bier liefert. Von diesem Gesichtspunkt aus bedient man sich heute in den Brauereien einer ganzen Reihe von Maischverfahren, die im nachstehenden kurz skizziert sein mögen.

1. Dreimaischverfahren. Dieses Verfahren ist dadurch charakterisiert, daß es mit drei Kochmaischen arbeitet. Eingemaischt wird kalt oder warm bei 35°; wird kalt eingemaischt, so wird nach erfolgtem Einmaischn mit heißem Wasser bis auf diese Temperatur aufgebrüht. Hierauf wird ein Teil der Maische auf ein anderes Kochgefäß abgelassen (1. Maische), langsam bis auf 65–70° erhitzt, schließlich zum Kochen gebracht und mehr oder weniger lange gekocht. Hierauf wird diese Kochmaische zur kälteren Maische zurückgepumpt und deren Temperatur dadurch auf 50–52° erhöht. Dann nimmt man wieder einen Teil dieser Gesamtmaische (2. Maische) auf das Kochgefäß, bringt sie in derselben Weise wieder zum Kochen und vereinigt schließlich die beiden Maischeanteile wieder, so daß die Gesamtmaische eine Temperatur von 65–70° aufweist. Hierauf läßt man eine 3. Maische wiederum nach dem Kochgefäß, behandelt sie ebenso wie die voraufgegangenen Maischen und vereinigt schließlich beide Maischeanteile wieder bei einer Schlußtemperatur von 75–80°. Dieser Schlußakt des Maischens heißt „Abmaischn“. Die Gesamtmaische wird dann in den Läuterapparat gepumpt.

Die Wesenheit des Dreimaischverfahrens liegt zunächst in der längeren Zeit, die es beansprucht, sodann in der Betonung bestimmter Maischtemperaturen und in dem Umstand, daß alle Temperaturen von der kalten oder lauen Einmaishtemperatur bis zur Abmaishtemperatur verhältnismäßig langsam durchlaufen werden, also kein Temperaturgrad, der etwa von Bedeutung sein könnte, ausgelassen wird. Das Dreimaischverfahren eignet sich vorwiegend für die Verarbeitung dunkler Malze vom bayrischen Typus.

2. Zweimaischverfahren. Diese ergeben sich aus den Dreimaischverfahren in der einfachsten Weise dadurch, daß man entweder die erste oder letzte Maische ausläßt, also entweder mit 50° einmaischt und dann weiter arbeitet wie beim Dreimaischverfahren, oder kalt oder mit 35° einmaischt, mit zwei Maischen die Temperatur auf 50 bzw. 65° steigert und durch direktes Aufwärmen der Gesamtmaische die Abmaischtemperatur erreicht. Dieses Maischverfahren, das noch eine Reihe von Varianten bietet, eignet sich für helle Malze von normaler Auflösung.

3. Einmaischverfahren. Diese Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß nur eine Maische gekocht wird und alle übrigen Temperatursteigerungen entweder durch Zubrühen von heißem Wasser oder durch direktes Aufwärmen bewerkstelligt werden. Seine rationellste Ausbildung hat das Einmaischverfahren in dem sog. „Brauen auf kalten Satz“. Dieses besteht darin, daß man durch längeres Stehenlassen der Gesamtmaische bei niederen oder mittleren Temperaturen ein Absetzen der schweren Maischbestandteile herbeiführt, die obenaufstehende Flüssigkeit in geeigneter Weise möglichst vollständig abzieht (kalter Satz) und die verbliebene dicke Maische nun durch die Peptonisations- und Verzuckerungstemperaturen schließlich bis zum Kochen erwärmt und die gekochte dicke Maische mit dem enzymhaltigen „kalten Satz“ bei Peptonisations- bzw. Verzuckerungstemperatur vereinigt und nach erfolgter Verzuckerung durch direkte Zuführung von Wärme schließlich auf die Abmaischtemperatur von 75–78° erhitzt.

4. Hochkurzmaisch-Verfahren. Diese Verfahren sind nur anwendbar bei gut gelösten Malzen. Sie sind dadurch charakterisiert, daß sie die Peptonisation unberücksichtigt lassen, also mit Temperaturen über 55°, meistens in 62–63° beginnen und in einem Zeitraum von höchstens 2 Stunden mittels einer oder zweier Kochmaischen zu Ende geführt werden.

5. Vormaischverfahren. Diese Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß das Malzschrot mit Wasser so kalt als möglich eingemaischt wird und die kalte Maische längere Zeit, 6–12 Stunden stehen gelassen wird. Hierbei üben die Enzyme eine ziemlich weitgehende Wirkung aus; insbesondere entfaltet die Peptase eine nicht unbeträchtliche eiweißabbauende Tätigkeit. Dieses Vormaischen eignet sich deswegen für weniger gut gelöste helle oder für hochgedarrte dunkle Malze. Bei der Herstellung heller Biere ist das Vormaischen oft nicht von günstigem Einfluß auf den Biergeschmack. Auch nehmen die Biere aus diesem Verfahren öfter eine unerwünscht dunkle Farbe an. Man tut gut, die Spelzen des Malzes von dem Vormaischen auszuschließen und sie erst später der Maische zuzusetzen. Carbonatwässer eignen sich wenig für das Vormaischverfahren. Das Vormaischen liefert unter allen Umständen höhere Ausbeuten und vollmundigere Biere; es muß aber, zumal bei der Herstellung heller Biere, mit Vorsicht angewandt werden.

6. Eiweißrastverfahren. Diese Verfahren sind dadurch charakterisiert, daß sie die für die Peptase günstigste Temperatur von 50° besonders betonen (Eiweißrast). Man kann die Eiweißrast längere Zeit einhalten mit der ungekochten und auch mit der gekochten Maische. Im letzteren Falle muß man vor dem Kochen der Maische eine Enzymlösung (kalten Satz) abziehen. Die Eiweißrast nach dem Kochen der Maische hat ihre besondere Bedeutung. Durch das Kochen der Maische werden schwer lösliche, hochmolekulare Eiweißstoffe in kleiner Menge gelöst, die im weiteren Verlaufe des Bierherstellungsprozesses unter dem Einfluß der Kälte oder des Alkoholgehaltes des Bieres sich in unendlich feiner Form abscheiden und das Bier schleierig trüben (Kältetrübung, Glutintrübung). Durch die Eiweißrast nach

dem Kochen der Maische, also durch das Peptonisieren der gekochten Maische, werden diese schädlichen Eiweißstoffe in dauernd lösliche, also unschädliche Formen übergeführt.

Die Eiweißbrastverfahren eignen sich in Verbindung mit dem Vormaischverfahren sehr gut zur Verarbeitung wenig gelöster Malze.

7. Druckmaisverfahren. Zwecks Erhöhung der Ausbeute bei kurz gemälzten oder sich schwer lösenden Malzen wendet man zwecks Aufschließung der schwer löslichen Malzbestandteile das Kochen der Malze unter Druck an. Durch das Kochen unter Druck werden sämtliche stärkeführenden Zellen, die beim Mälzen nicht gelöst worden sind, gesprengt und die Stärke verkleistert; ebenso wird das schwer lösliche Eiweiß in gelöste Formen übergeführt, die dann von der Peptase weiter abgebaut werden. Die Behandlung der Maische unter Druck hat einige unangenehme Begleiterscheinungen. Der Zucker der Maische bräunt sich stark, ebenso auch die Eiweißstoffe. Gleichzeitig tritt eine wenig erwünschte Geschmacksveränderung ein (Druckgeschmack, Brotgeschmack). Für die Herstellung heller Qualitätsbiere eignen sich die Druckverfahren nicht; bei der Herstellung dunkler Biere machen sich die unangenehmen Begleiterscheinungen weniger bemerkbar.

II. Das Würzeziehen oder Abläutern.

Nachdem durch ein den Verhältnissen angepaßtes Maischverfahren die extraktbildenden Bestandteile des Malzes in Lösung übergeführt sind, muß die Extraktlösung (Würze) möglichst vollkommen von den unlöslichen Bestandteilen des Malzes getrennt werden. Das geschieht durch das Läutern oder Abläutern (lauter = klar; läutern = klären). Zum Läutern benutzt man entweder den Läuterbottich oder das Maischefilter.

a) Das Abläutern mit dem Läuterbottich. Die Maische wird nach dem „Abmaischen“ vom Maischgefäß auf den Läuterbottich gepumpt, wo sie zunächst etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stehen bleibt: Die festen Bestandteile, die Treber, gehen nach unten und bilden die Filterschicht, die Würze steht darüber. Nach Ablauf dieser „Ruhe“ werden die Läuterhähne zunächst kurz ganz geöffnet; die unter den Läuterböden befindlichen Sedimente fließen ab („Verschießenlassen“) und werden mittels der Trübwürzepumpe zur Maische zurückgepumpt. Dann verringert man den Ablauf der Würze und pumpt das Filtrat so lange weiter zurück, bis es blank läuft. Allmählich öffnet man die Hähne („Wechsel“) weiter, jedoch vorsichtig, damit sich die Treber nicht „zusammenziehen“, was das Abläutern sehr erschweren würde. Die so gewonnene Würze heißt Haupt- oder Vorderwürze. Sie enthält 16–20% Extrakt. Nach etwa 1 Stunde ist diese abgelaufen. Die Treber liegen „trocken“ im Läuterbottich; sie sind bedeckt von einer dicken, gelblichen, schmierigen Masse, dem „Oberteig“. Die Menge der noch in den Trebern verbliebenen Würze beträgt rund 1 hl auf 100 kg Malzschüttung. Diese Restwürze wird durch Auslaugen der Treber mit heißem Wasser von 80–85° gewonnen („Nachgüsse“). Zunächst werden die Treber oberflächlich mittels der Schneidmesser durchfurcht; dann wird das „Nachguß- oder Überschwänzwasser“ mittels der „Schwimmkiste“ auf die Treber verteilt. Das Abläutern geht ununterbrochen weiter: die Schneidmesser bleiben dauernd in Bewegung, das Nachgußwasser fließt gleichmäßig zu und die „Nachgüsse“ gleichmäßig ab, bis die Treber so weit ausgelaugt sind, daß die letzten Nachgüsse („Glattwasser“) nur noch einige Zehntelprozente Extrakt enthalten. Die „Nachgüsse“ sind von etwas anderer Zusammensetzung als die „Vorderwürze“; sie sind relativ reicher an Dextrin, Stickstoffsubstanzen und Aschenbestandteilen. Die Temperatur

des Überschwänzwassers soll die Abmaischtemperatur nicht wesentlich übersteigen, andernfalls könnten noch kleine Mengen von Reststärke gelöst werden, die infolge Vernichtung der Diastase bei der hohen Temperatur der Würze in der Pfanne gegen Ende des Läuterns nicht mehr verzuckern könnten; das Ergebnis wäre eine stärkehaltige, jodunnormale Würze, die trotz der sehr kleinen Mengen von Stärke, die hierbei in Frage kommen, später doch zu erheblichen Betriebsstörungen Veranlassung geben könnte.

Das Verhältnis vom Einmaischwasser („Hauptguß“) zum Überschwänzwasser (Nachguß) wechselt je nach der Stärke der Vorderwürze und der Konzentration der Ausschlagwürze von 1:1–1:2. Grundsatz muß sein, mit der geringstmöglichen Menge Nachgußwasser den größtmöglichen Auslaugungseffekt zu erzielen. Nach beendigtem Läutervorgang werden die Treber mittels Schaufel (von Hand) oder einer Austrebermaschine aus dem Läuterbottich entfernt und entweder mittels Schnecke oder Trebermontejus an ihren Bestimmungsort befördert.

Die Gesamtläuterdauer beträgt beim Arbeiten mit dem Läuterbottich durchschnittlich $3\frac{1}{2}$ –4 Stunden.

b) Das Abläutern mit dem Maischefilter. Nach erfolgtem Abmaischen wird die Maische sofort, also ohne „Ruhe“ in das vorher angewärmte Maischefilter gepumpt. Die Würze geht sofort durch die die Kammer abschließenden Tücher und läuft klar ab; eine Trübwürzepumpe ist also nicht nötig; in dem Maße, wie die Würze abfließt, wird Maische eingepumpt, bis die ganze Maische restlos im Filter ist. Dauer 20–40 Minuten. Dann wird zunächst der Überschuß an Würze in den Trebern mit Dampf oder Luft ausgeblasen und sofort Anschwänzwasser hinterhergedrückt. Die Gewinnung der Vorderwürze und das Auslaugen der Treber erfolgt kontinuierlich, bis die Auslaugung eine genügende ist. Das Maischefilter soll bei der kürzesten Läuterdauer die höchste Extraktausbeute liefern. Dieser volle Erfolg ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Das Schrot muß gut beschaffen, frei von ausgesprochen groben Bestandteilen, aber auch arm an feinstem Mehl sein. Die Maische muß eine leichtflüssige, gleichmäßige Konsistenz haben und muß bei möglichst gleichem Druck und nicht allzu schnell ins Filter gepumpt werden, damit sich die Treber gleichmäßig in die Kammern einlegen und diese sich bis obenhin gleichmäßig füllen können. Vorderwürze und Nachgüsse sollen mit möglichst wenig Druck gewonnen werden; das Maischefilter ist, wie schon der Name sagt, ein Filter und keine Presse. Die Filtertücher müssen gut durchlässig sein. Wenn sie an Durchlässigkeit verlieren und an Läuterfähigkeit einbüßen, müssen sie durch Kochen mit Soda- oder Seifensteinlösung wieder porös und durchlässig gemacht oder durch neue ersetzt werden. Wenn das Maischefilter irgendwie versagt oder seine volle Schuldigkeit nicht tut, so ist nicht das System, sondern die Handhabung schuld.

Die Läuterdauer beträgt beim Maischefilter $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden. Da das Maischefilter feineres Schrot zu verarbeiten gestattet als der Läuterbottich, ist die Extraktausbeute, die das Maischefilter gewährleistet, höher als die mittels des Läuterbottichs erzielte. Diese beiden Faktoren, Mehrausbeute und Zeitersparnis, welche letztere auf den ganzen Brauereibetrieb im günstigen Sinne, auch in wirtschaftlicher Beziehung einwirken kann, verbunden mit der weiteren Tatsache, daß man beim Maischefilter mit weniger Auslaugewasser als beim Läuterbottich bei gleichem Auslaugeeffekt auskommt, machen das Maischefilter zu einem idealen Läuterapparat, dem die Zukunft gehört.

Die Treber. Die Menge der beim Maischen nicht in Lösung gegangenen Bestandteile des Malzes, der Treber, richtet sich nach der Beschaffenheit des

Malzes und dessen Ausbeutung an Extraktstoffen. Helle Malze geben weniger Treber als dunkle; das mag einesteils daher kommen, weil die hellen Malze weiter ausbeutet werden, andernteils auch daher, weil zur Herstellung der dunklen Malze im allgemeinen lieber etwas eiweißreichere und kleinkörnigere, also spelzenreichere Gersten verwendet werden. 100 kg Malz liefern etwa 125–130 kg nasse Treber mit 75–80 % Wassergehalt. Die mittlere Zusammensetzung der Treber ist etwa folgende:

Wasser	80,00 %	Rohfaser	3,50 %
Rohprotein	4,60 %	Asche	1,00 %
Rohfett	1,00 %	Phosphorsäure	0,34 %
Stickstofffreie Extraktstoffe	9,6 %	Kali	0,03 %

Sie sind ein ausgezeichnetes Viehfutter, insbesondere für Rindvieh und Schweine. Wenn sie nicht sofort frisch verfüttert werden können, müssen sie getrocknet werden. Dies geschieht auf eigens konstruierten Trebertrockenapparaten. 100 kg Einmaischung liefern 130 kg Naßtreber und 33 kg Trockentreber. Die Trockenkosten belaufen sich, je nachdem nur mit Abdampf oder auch mit Hinzunahme von Frischdampf gearbeitet wird, auf 10–20 Pf. für den Zentner Malzschüttung. Die Trockentreber haben etwa folgende Zusammensetzung:

Wassergehalt	10 %	Stickstofffreie Extraktstoffe	42 %
Eiweiß	20 %	Rohfaser	16 %
Fett	7 %	Asche	5 %

Die Maischefiltertreber sind ärmer an stickstofffreien Extraktstoffen, aber reicher an Eiweiß als die Läuterbottichtreber.

III. Das Würzekochen.

Wenn die Würze mit den Treberauslaugewässern oder Nachgüssen in der Würzpfanne vereinigt ist, wird sie mit Hopfen gekocht. Der Zweck des Kochens der Würze mit Hopfen ist ein mehrfacher:

- 1. Zerstörung der Enzyme, insbesondere der Diastase,
- 2. Konzentration der Würze,
- 3. Sterilisation der Würze,
- 4. Ausfällung der gerinnbaren Eiweißstoffe und Umsetzung der Erdsalze,
- 5. Überführung der löslichen Bestandteile des Hopfens in die Würze.

Zu 1. Die Diastase wird bereits vor dem Kochen der Würze zum großen Teil zerstört. Ihre Vernichtung ist notwendig zur Beschränkung der Gärung auf den Zucker; bei Gegenwart wirksamer Diastase würden andernfalls die Dextrine ebenfalls ganz oder doch zum größten Teile mitvergoren.

Zu 2. Im Interesse einer guten Ausbeute ist man gewöhnlich genötigt, die Treber weitgehend auszulaugen; die hierdurch bedingte reichliche Verwendung von Wasser und Verdünnung der Würze in der Pfanne nötigt dann wieder zur Konzentrierung der Würze durch Kochen. Durchschnittlich verkochen gute Kocheinrichtungen etwa 6–7 % Wasser aus der Würze in einer Stunde, so daß unter den heute noch vielfach herrschenden Verhältnissen eine Kochdauer von 2 Stunden notwendig ist, um die Ausschlagwürze auf die gewünschte Konzentration zu bringen. Alle anderen Zwecke des Würzekochens erfordern nicht diese lange Zeit. Wenn die Brauerei Einrichtungen hätte, die gestatten, erheblich größere Mengen Wasser zu verdampfen, wie sie z. B. die Zuckerindustrie zum Eindicken von Zuckerlösungen aufweist, dann könnte der Würzekochprozeß erheblich beschränkt werden. Bei Benutzung des Maischefilters an Stelle des Läuterbottichs zum Abläutern der Würze kommt man mit geringeren Wassermengen aus. Bei Maischefilterbetrieb läßt sich demgemäß die Würzekochdauer herabsetzen.

Zu 3. Die Würze ist eine saure Flüssigkeit, in der selbst die gegen kochendes Wasser widerstandsfähigen Bakterien in kurzer Zeit absterben. Nach 15 Minuten langer Kochdauer ist die Bierwürze steril.

Zu 4. Durch das Kochen der Würze werden die gelösten koagulierbaren Eiweißstoffe aus der Würze in Form unlöslicher Flocken ausgeschieden. Zunächst trübt sich die Würze beim Ankochen schleierig, später treten infolge der in der kochenden Würze herrschenden Bewegung die Ausscheidungen zu Flocken zusammen, besonders wenn man die Würze aus dem Kochen bringt und „abstehen“ läßt. Diese Scheidung der unlöslichen Würzebestandteile von der Würze selbst nennt man „Bruch“.

In den meisten Fällen, zumal bei der Verarbeitung gut gelöster Malze nach längerem Maischverfahren, beteiligen sich alle nicht im Wasser gelösten Stoffe an der Bruchbildung, derart, daß die sich vom Trub abhebende Würze krystallfein ist („feueriger Bruch“). Bei kurzgewachsenen, weniger weit aufgelösten und frischen, nicht abgelagerten Malzen findet – wenn man der Beschaffenheit dieser Malze nicht durch geeignete Maischverfahren Rechnung trägt – keine so scharfe Scheidung statt. Neben dem eigentlichen grobflockigen Bruch bleiben noch gewisse Stoffe in unendlich feiner Verteilung in der Würze, die dadurch schleierig getrübt erscheint. Auch „kleistertrübe“ Würzen haben oft keinen feurigen Bruch beim Ausschlagen. Guter Bruch bei Beendigung des Würzekochens wird mit Recht vom Brauer gern gesehen.

Auf das Ausfallen der Eiweißstoffe beim Würzekochen ist die Acidität der Würze von großem Einfluß. Da diese abhängt nicht nur vom Maischverfahren und dem Charakter des Malzes, sondern auch von dem Gehalt des Malzes an löslichen Erdsalzen sowie von dem Gehalt des Wassers an Erdsalzen, so sind die Bedingungen, unter denen eine vollständige Ausscheidung der koagulierbaren Eiweißstoffe oder guter Bruch und Glanz der Würze beim Hopfenkochen erzielt werden, keine einfachen und übersichtlichen, sondern recht verwickelte. Im allgemeinen dürfte eine Kochdauer von einer Stunde für die Ausfällung der Eiweißstoffe ausreichend sein. Eine 1 Stunde lang ohne Hopfen gekochte Würze, die man durch Filtrieren von den Eiweißstoffen befreit hat, scheidet bei weiterem Kochen nur noch Spuren von Eiweiß aus und trübt sich beim Abkühlen nur schwach (Glutintrübung). Bei weiterem Kochen geht wieder koaguliertes Eiweiß in Lösung, und die Würze wird beim Abkühlen stärker glutintrüb, als die nur 1 Stunde gekochte. Beim Kochen der Würze mit Hopfen verhält es sich ähnlich, doch ist hier die Eiweißausscheidung noch früher vollständig. Der Hopfen begünstigt also die Koagulation des Eiweißes. Doch sind die vom Eiweiß abfiltrierten Würzen kälteempfindlicher als die ohne Hopfen gekochten Würzen. Es treten hierbei also in der Hitze lösliche, in der Kälte unlösliche Stoffe auf, jedenfalls Hopfenharze und Eiweißgerbstoffverbindungen.

Der Hopfen enthält drei gerbstoffhaltige Substanzen: Die Gerbsäure und zwei Umwandlungsprodukte derselben, die sog. Phlobaphene, rotbraun und dunkelbraun gefärbte Körper, die schon beim Abdampfen der wässerigen Lösung besonders bei Gegenwart von Säuren aus der Gerbsäure entstehen und große Ähnlichkeit mit dem Rindenfarbstoff besitzen. Die Gerbsäure ist in heißem und kaltem Wasser leicht löslich. Von den Phlobaphenen ist eines löslich, das andere unlöslich; letzteres kommt also beim Würzekochen nicht in Betracht. Die Gerbsäure bildet nun mit gewissen Eiweißstoffen der Würze Verbindungen, die in der Hitze leicht, in der Kälte dagegen schwer löslich sind und sich demgemäß beim Abkühlen der mit Hopfen gekochten Würze wieder ausscheiden; daher die größere Kälteempfindlichkeit der mit Hopfen gekochten Würze gegenüber der ohne Hopfen gekochten. Das lösliche Phlobaphen fällt die Eiweißkörper auch in der Hitze, es trägt also zu deren Ausscheidung bei, doch ist diese im Verhältnis zu der Koagulation, die durch das Kochen allein schon bewirkt wird, so gering, daß ihr kaum eine Bedeutung zugeschrieben werden kann. Eine Methode zur Überführung des Hopfengerbstoffs in Phlobaphen, das dauernd unlösliche Eiweißausscheidungen bewirkt, wäre also wünschenswert.

In der Würze kommen neben den koagulierbaren Eiweißstoffen noch andere Proteine vor, die beim Kochen nicht gerinnen, aber sich gelegentlich ausscheiden (Eiweißtrübung, Glutintrübung, Trüben des Bieres nach dem Pasteurisieren). Auf diese Stoffe scheint das Kochen ohne Einfluß zu sein; auch durch längeres Kochen wird man eine völlige Ausscheidung dieser Eiweißstoffe nicht erreichen, sondern höchstens bewirken, daß bereits ausgeschiedene Eiweißstoffe wieder in Lösung gehen und der Gehalt der Würze an unerwünschten Eiweißstoffen vermehrt wird.

Vom Standpunkte der Eiweißausscheidung wird man also eine Kochdauer von nur einer Stunde als ausreichend erachten können. Als Kriterium für die Beendigung dieser Phase wird man die Bruchbildung ansehen können. Über diese hinaus die Würze noch zu kochen, ist zum mindesten überflüssig, wenn nicht schädlich.

Zu 5. Die erörterten Zwecke des Würzekochens werden alle innerhalb einer Stunde Kochdauer erreicht. Es ist noch die Frage zu beantworten, welche Anforderungen in dieser Beziehung die Extraktion der Hopfenbestandteile, insbesondere der bitteren und der aromatischen, stellt. Der Hopfengerbstoff und das wasserlösliche Phlobaphen sind leicht löslich, sie werden also in kurzer Zeit dem Hopfen entzogen. Auch die Äpfelsäure ist bereits nach kürzerer Kochdauer gelöst. Nicht zu unterschätzen sind die Eiweißstoffe des Hopfens, unter diesen besonders ein größerer Prozentsatz Albumosen, bekanntlich Eiweißstoffe von außerordentlich großem Schaumbildungsvermögen. Die beim Kochen der Würze in Lösung gehenden Stickstoffverbindungen des Hopfens vermögen die durch Koagulation ausgeschiedenen Stickstoffmengen vollständig zu ersetzen. Der Hopfen gibt bei einstündigem Kochen seinen vollen Gehalt an löslichen Stickstoffverbindungen an die Würze ab. Also auch im Interesse der Gewinnung dieser Körper wäre eine Kochdauer von einer Stunde vollständig ausreichend.

Ferner gehen die Zuckerarten des Hopfens, sowie ein großer Teil seiner Aschenbestandteile, insbesondere die Phosphate, leicht in Lösung über.

Die wichtigsten Bestandteile des Hopfens, auf deren möglichst vollständige Gewinnung es in erster Linie ankommt, sind die Hopfenharze und die Bittersäuren des Hopfens. Die Bittersäuren sind in Wasser unlöslich, gehen aber in wässriger Lösung, also auch beim Hopfenkochen, in die Harze über. Da dieser Vorgang längere Zeit in Anspruch nimmt, so dürfte wohl der öfter festgestellte Gehalt des ausgekochten Hopfens an Bitterstoffen, die mit Alkohol oder Petroläther extrahiert werden können, auf ein nicht genügend langes Auskochen des Hopfens zurückzuführen sein.

Die Harze, von denen besonders die beiden Weichharze von Wichtigkeit sind, sind in Wasser nur sehr wenig löslich. Doch finden sie sich in der Würze in Form außerordentlich kleiner Tröpfchen verteilt. Diese Überführung in die Würze dürfte ziemlich schnell vor sich gehen, besonders wenn der Hopfen vorher ein bis zwei Stunden in warmem Wasser eingeteigt worden ist oder wenn

er in fein gemahlenem Zustand der Würze zugegeben wird. Eine einstündige Kochdauer dürfte für die dergestaltige Überführung der Harze in die Würze ausreichen.

Neuerdings ist man wieder auf die bereits vor 25 Jahren in Betrieb gewesenen Hopfenextraktionsapparate zurückgekommen, in denen der Hopfen entlaugt und insbesondere von den Harzdrüsen befreit wird. Die Auslaugeflüssigkeit, bestehend in Würze und Nachgüssen, wird der Würze in der Pfanne zugeführt und mit dieser gekocht. Bei dieser Arbeitsweise wäre eine einstündige Kochdauer erst recht bei weitem ausreichend.

Der Hopfen wird in diesen Auslaugapparaten zwar vollständig von den Harzen und Bittersäuren befreit, nicht aber von den wasserlöslichen Eiweißstoffen und Salzen. Das ist ein nicht unerheblicher Mangel dieser Einrichtung. Vielfach lassen die Biere, die unter Benutzung dieser Apparate gebraut sind, in bezug auf Wohlgeschmack, insbesondere in bezug auf den Hopfengeschmack zu wünschen übrig.

Die Extraktion der Harze beim Kochen ist jedoch keineswegs der einzige zeitbestimmende Faktor beim Würzekochen. Die Harze spielen nicht nur eine Rolle als Antiseptica und willkommene Geschmacksstoffe im Bier, sondern sie erleiden beim Kochen Veränderungen, durch die sie in aromatische Stoffe übergeführt werden. Diese sind keineswegs zu verwechseln mit den ätherischen Bestandteilen des

Hopfens, z. B. dem Hopfenöl, das zwar dem Bier ein gewisses Bukett gibt, das aber leicht dem Bier nicht zum Nutzen gereicht. Im Gegenteil sollte man auf eine möglichst vollkommene Verkokung des Hopfenöls hinarbeiten. Bei der Herstellung böhmischer Biere (Pilsener Typus) wird der Hopfen, im Gegensatz zu der Arbeitsweise in vielen deutschen Brauereien, kräftig ausgekocht. Von Hopfenöl sind in diesen Bieren höchstens nur noch Spuren enthalten; und trotzdem haben gerade diese Biere neben der Hopfenbittere einen ausgesprochenen angenehmen Hopfenwohlgeruch, der keineswegs vom Hopfenöl herrührt; es ist dies das auch den dunklen Bieren eigene beständige Hopfenaroma, im Gegensatz zu dem viel weniger angenehmen flüchtigen Hopfenaroma, herrührend vom Hopfenöl. Daß den Hopfenharzen ein Aroma eigen ist, beweist die Tatsache, daß sie, auch wenn sie von Öl ganz befreit sind, einen charakteristischen, angenehmen Geruch besitzen. Es ist nachgewiesen, daß sie beim Kochen mit Wasser in neue aromatische Körper übergehen, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind und Ketonnatur besitzen. Es ist wahrscheinlich, daß diese Stoffe auch beim Würzekochen mit Hopfen entstehen und für den Geschmack und das Aroma des Bieres nicht ohne Bedeutung sind.

Diese Vorgänge beim Hopfenkochen erfordern nur Zeit u. zw. mehr als die Koagulation der Eiweißstoffe. Die Bedingungen für die Koagulation der Eiweißstoffe und die Veränderung der Hopfenharze beim Kochen der Würze stehen also in einem gewissen Widerstreit. Ein längeres Kochen der Würze hat seine verschiedenen qualitativen Nachteile, außerdem kostet es Zeit und Geld. Die Umwandlung der Hopfenharze erfordert aber eine längere Zeit als etwa einstündiges

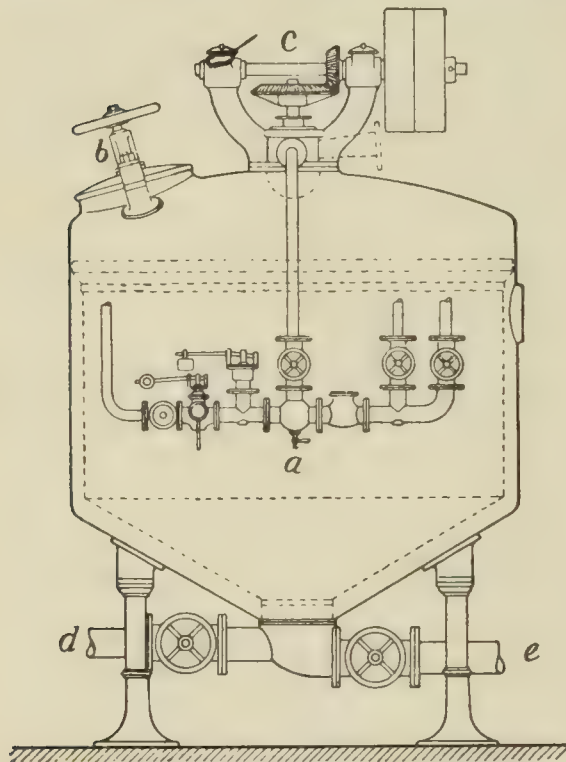


Abb. 230.

Hopfenmontejus der MASCHINENFABRIK
F. WEIGEL NACHF. in Neisse-Neuland.
a Dampfarmatur; b Mannloch; c Antrieb;
d Hopfenausblasleitung; e Würzeleitung.

Kochen. Am besten ließe sich dieser Zwiespalt lösen durch Benutzung von Hopfenkochapparaten, in denen der Hopfen genügend lange extrahiert und zum Vertreiben des Öles und der Ketonisierung der Harze genügend lange gekocht würde. Der so vorbereitete Hopfenauszug könnte nun der Würze zugesetzt werden, deren Kochdauer nunmehr nur noch auf die übrigen Zwecke des Würzekochens zugeschnitten zu werden brauchte. Einen derartigen Hopfenkochapparat zeigt die Abbildung 230.

Im allgemeinen wird man die Dauer des Hopfenkochens auch unter den heutigen Verhältnissen keinesfalls über zwei Stunden ausdehnen, sie im Gegenteil bei der Herstellung heller Biere unter diese Dauer verkürzen schon wegen der Gefahr des Zufärbens.

Die Hopfengabe.

Für die Menge des zu verwendenden Hopfens sind verschiedene Faktoren maßgebend.

a) Der Charakter des zu erzeugenden Bieres. Es gibt stark gehopfte und schwach gehopfte Biere. Dunkle Biere sind stets schwach zu hopfen; malz-aromatische dunkle und höherprozentige helle Biere vertragen keine ausgesprochene Hopfenbittere. Helle Biere von mittlerer Stärke werden zumeist stärker gehopft; ausgesprochene Hopfenbiere mit starker Hopfengabe sind die Biere vom böhmischen Typus. Niedrigvergärende Biere dürfen nur schwach gehopft werden.

b) Die Ansprüche der Konsumenten, die sehr verschieden sind, und denen unter allen Umständen Rechnung getragen werden muß.

c) Die Beschaffenheit des Hopfens. Leichter oder alter, schlechtgelagerter Hopfen erfordert zur Erzeugung des gleichen Bittergrades eine größere Hopfengabe als junger, schwerer und ausgiebiger Hopfen.

d) Die Hopfenkochdauer. Soll der Hopfen nur kurze Zeit gekocht werden, so ist eine stärkere Hopfengabe erforderlich als bei gründlichem, langem Auskochen des Hopfens.

e) Die Beschaffenheit des Malzes. Dunkle Malze vertragen keine hohe Hopfengabe, das gleiche ist der Fall bei hellen, sehr weitgehend oder zu weit gelösten Malzen, etwa vom Dortmunder Typus. Die Biere aus solchen Malzen würden mangels genügender Menge an den die Hopfenharztröpfchen einhüllenden kolloidalen hochmolekularen Eiweißstoffen bei stärkeren Hopfengaben viel zu bitter schmecken. Hartbitter würden bei starker Hopfengabe die Biere aus kurz gewachsenen oder schlecht gelösten Malzen schmecken aus beiläufig denselben Gründen, wenn diese Malze im Sudhaus nicht intensiv auf Eiweißabbau und Bildung von Albumose-eiweiß verarbeitet würden. Sehr gut für hohe Hopfengabe eignen sich die zwar kurz gewachsenen, aber doch normal gelösten Malze vom böhmischen Typus.

f) Die Lagerkellertemperatur und das Alter des Bieres. Durch die Gärung und die Nachgärung wird das Bier durch Ausscheidung von Hopfenharz entbittert. Je länger die Nachgärung dauert, z. B. bei sehr lange lagernden Bieren, oder je intensiver sie verläuft, z. B. bei warmen Lagerkellern, umso stärker muß das Bier gehopft werden.

g) Die Zusammensetzung des Brauwassers. Von ausschlaggebendem Einfluß auf den Bittergrad des Bieres und mitbestimmend für die Hopfengabe sind die Salze des Brauwassers. Weiche Wasser oder gipshaltige Wasser vertragen und erfordern eine stärkere Hopfengabe. Der Hopfengeschmack ist in diesem Falle auch bei höheren Hopfengaben edelbitter. Ausgesprochene Carbonatwässer machen eine hohe Hopfengabe unmöglich. Sie verleihen dem Bier unter Umständen schon bei mäßiger Hopfengabe einen höchst unangenehmen, rauhbitteren Geschmack. Dies ist voraussichtlich darauf zurückzuführen, daß die Carbonate des Wassers die Acidität der Würze zu weit heruntersetzen und daß infolgedessen keine vollkommene Ausscheidung der Eiweißstoffe, die von einer gewissen Acidität abhängig ist, stattfinden kann. Ein Teil dieser Eiweißstoffe bleibt in unendlich feiner Form im Bier. Das Hopfenharz, das anderenfalls zur Ausscheidung gelangt wäre, schlägt sich auf den unendlich kleinen und zahlreichen, eine riesige Oberfläche bietenden amorphen Körperchen nieder und kommt dann beim Trinken auf der Zunge in höchst unangenehmer Weise zur Geltung. Aus Carbonatwässern lassen sich niemals Hopfenbiere vom Pilsener Typus herstellen, und es ist kein Zufall, daß das Pilsener Brauwasser ein sehr weiches, vor allem sehr carbonatarmes Wasser ist. Das Münchener Brauwasser ist ein Carbonatwasser. Aber einerseits werden die Carbonate durch die erheblich saueren Münchener Malze neutralisiert, andererseits verwendet man in München für die Herstellung der dunklen Bieres nur mäßige Hopfenmengen.

Der Hopfengeschmack des Bieres hängt also von vielerlei Faktoren ab. Gewisse niedrig vergärende Hefen erzeugen gegenüber hoch vergärenden stets bittere Biere. Das mag mit der Acidität des Bieres zusammenhängen, die ihrerseits wiederum bestimmend ist für die Ausscheidung der Hopfenharze während der Gärung und Lagerung. Höher vergärende Biere haben stets eine höhere Acidität als niedrig vergorene. Sie schmecken deswegen auch stets schneidiger und sind edler im Bitter

als letztere. Der Kohlensäuregehalt des Bieres, abhängig von der Zusammensetzung der Würze, der Führung der Nachgärung, dem Alter des Bieres, der Kellertemperatur, ist von Einfluß auf den Hopfengeschmack. Die Hopfengabe läßt sich also keineswegs allgemein schablonenmäßig normieren, sondern sie muß nach den Verhältnissen bemessen werden. Im allgemeinen verwendet man für Münchener Bier etwa 0,9–1,2 Pfund Hopfen auf den Zentner Malz, für Dortmunder Bier ebensoviel, für die schwächer gehopften norddeutschen hellen Biere 1–1,5 Pfund, je nach der Stärke der Stammwürze, für ausgesprochene hopfenbittere helle Biere von Pilsener Charakter etwa 2 Pfund und für stärker eingebraute Spezialbiere, z. B. sog. Märzenbiere mit ausgeprägtem Hopfencharakter noch etwas mehr.

Das „Ausschlagen“ der Würze. Wenn die Würze in der Pfanne mit dem Hopfen zwecks Konzentration, Hopfung und Ausscheidung der geronnenen Eiweißstoffe und Phosphate genügend gekocht ist, wenn sie „gar“ gekocht ist, zieht man bei Feuerkochung das Feuer heraus bzw. stellt man bei Dampfkochung den Dampf ab und bringt auf diese Weise die Würze aus dem Kochen. Wenn sich der Würzespiegel beruhigt hat, entnimmt man zunächst mittels des „Schauglases“ eine Würzprobe heraus zur Beobachtung des „Bruches“ und Glanzes, stellt ferner mittels einer „Abstechvorrichtung“ (graduierter Meßstab) die Würzmenge fest und entnimmt gleichzeitig eine Würzprobe zur Bestimmung des Extraktgehaltes. Dann wird die Würze „ausgeschlagen“, d. h. man läßt sie durch das geöffnete Ventil zum Hopfenseiher, der den in der Würze verteilten ausgekochten Hopfen zurückhält, und führt sie von da einer Zentrifugengruppe zu, die sie entweder auf das Kühlschiff oder in ein Heißwürzesammelgefäß befördert. Als Hopfenseiher benutzt man zweckmäßig den Hopfenmontejus, in dem der ausgekochte Hopfen oder die Hopfentreber — 1 kg trockener Hopfen imbibiert 6,7 l Flüssigkeit — mit heißem Wasser ausgelaugt und von dem anhaftenden Extrakt befreit werden, worauf die Treber aus ihm mit Dampfdruck entfernt werden.

Die Bestimmung der Sudhausausbeute.

Es ist die Aufgabe der Sudhausarbeit, die extraktliefernden Bestandteile des Malzes soweit als möglich in Form von Würze (Extraktlösung) zu gewinnen, d. h. der theoretischen Ausbeute so nahe als möglich zu kommen. Um die Sudhausarbeit nach dieser Richtung hin beurteilen zu können, muß einerseits das Malz im Laboratorium auf seine Extraktergiebigkeit untersucht, andererseits die in der Praxis erzielte Extraktausbeute bestimmt werden. Die an beiden Stellen erhaltenen Ausbeutewerte werden miteinander verglichen.

Zur Bestimmung der Extraktausbeute im Sudhaus braucht man folgende Daten: die Schüttung, die Menge Ausschlagwürze und den Extraktgehalt der Würze. Die Schüttung wird auf der steueramtlich geeichten automatischen Malzwage festgestellt. Der Inhalt der Pfanne wird durch Auswiegen mit Wasser oder auch nach WINDISCH (Das Chemische Laboratorium des Brauers, 6. Aufl., S. 283) auf titrimetrischem Wege mittels Natriumthiosulfats genau bestimmt. Der Extraktgehalt wird entweder mittels eines sehr exakten Reform-Saccharometers der VERSUCHS- UND LEHRANSTALT FÜR BRAUEREI in Berlin mit einem Extraktprozentumfang von 2% oder aus dem pyknometrisch ermittelten *spez. Gew.* unter Benutzung der BALLINGSchen Extrakttablelle festgestellt.

Das in der Pfanne beim Ausschlagen ermittelte Würzemaß entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen. In der Pfanne sind außer der Würze noch andere raumeinnehmende Stoffe: Hopfen und Trub; dann befindet sich die Würze in heißem Zustande; in Rechnung darf nur das Volumen gesetzt werden, das die

Würze bei 17,5° hat. Die Pfanne ist kalt vermessen, beim Erhitzen dehnt sie sich aus und verändert ihr Volumen. Es sind demgemäß verschiedene Reduktionen zu machen; diesen trägt man insgesamt Rechnung, indem man nach dem Vorschlag von WINDISCH, der steueramtliche Anerkennung gefunden hat, von dem beim Ausschlagen ermittelten heißen Würzevolumen 4% abzieht.

Die Ausbeute *E* berechnet sich alsdann aus der Schüttung (*Ztr.*), der Anzahl Hektoliter Würze (*hl*) und dem Extraktgehalt der Würze *S* nach folgender Formel $E = \frac{2 \cdot S \cdot d \cdot hl}{Ztr.}$, wobei *d* das dem jeweiligen Extraktgehalt der Würze entsprechende *spez. Gew.*, entnommen der BALLINGSchen Extrakt-tabelle, ist. Das Produkt 2 · *S* · *d* ist eine für jeden einzelnen Extraktgehalt feststehende Zahl. Man nennt es „Ausbeutefaktor“ *F*, so daß die Formel lautet: $E = \frac{F \cdot hl}{Ztr.} \%$ Die Sudhausausbeutefaktoren sind nachstehender Tabelle zu entnehmen.

In dieser Formel ist die Reduktion um 4% nicht beim Würzevolumen, sondern beim Ausbeute-faktor angebracht, was rechnerisch auf das gleiche hinauskommt; es können also die heiß ermittelten *hl* direkt in Rechnung gestellt werden.

Sudhausausbeute-Faktoren (F.):

Sacchar.- Anzeige	Ausbeute- faktor	Sacchar.- Anzeige	Ausbeute- faktor	Sacchar.- Anzeige	Ausbeute- faktor	Sacchar.- Anzeige	Ausbeute- faktor
% Bllg.	F	% Bllg.	F.	% Bllg.	F.	% Bllg.	F.
6,00	11,80	8,55	16,98	11,10	22,27	13,65	27,67
6,05	11,90	8,60	17,09	11,15	22,38	13,70	27,77
6,10	12,00	8,65	17,19	11,20	22,48	13,75	27,88
6,15	12,10	8,70	17,29	11,25	22,59	13,80	27,99
6,20	12,20	8,75	17,39	11,30	22,69	13,85	28,10
6,25	12,30	8,80	17,49	11,35	22,80	13,90	28,20
6,30	12,40	8,85	17,59	11,40	22,91	13,95	28,31
6,35	12,50	8,90	17,70	11,45	23,01	14,00	28,42
6,40	12,60	8,95	17,80	11,50	23,11	14,05	28,52
6,45	12,70	9,00	17,90	11,55	23,21	14,10	28,63
6,50	12,80	9,05	18,01	11,60	23,32	14,15	28,74
6,55	12,90	9,10	18,11	11,65	23,42	14,20	28,85
6,60	13,00	9,15	18,21	11,70	23,53	14,25	28,95
6,65	13,10	9,20	18,32	11,75	23,64	14,30	29,06
6,70	13,21	9,25	18,42	11,80	23,74	14,35	29,17
6,75	13,31	9,30	18,53	11,85	23,85	14,40	29,28
6,80	13,41	9,35	18,63	11,90	23,95	14,45	29,39
6,85	13,51	9,40	18,74	11,95	24,06	14,50	29,49
6,90	13,61	9,45	18,84	12,00	24,16	14,55	29,60
6,95	13,72	9,50	18,94	12,05	24,27	14,60	29,70
7,00	13,82	9,55	19,04	12,10	24,37	14,65	29,82
7,05	13,92	9,60	19,14	12,15	24,48	14,70	29,92
7,10	14,02	9,65	19,25	12,20	24,59	14,75	30,03
7,15	14,12	9,70	19,35	12,25	24,69	14,80	30,13
7,20	14,22	9,75	19,46	12,30	24,80	14,85	30,25
7,25	14,32	9,80	19,56	12,35	24,90	14,90	30,36
7,30	14,42	9,85	19,66	12,40	25,01	14,95	30,46
7,35	14,53	9,90	19,77	12,45	25,11	15,00	30,57
7,40	14,63	9,95	19,87	12,50	25,22	15,05	30,67
7,45	14,73	10,00	19,98	12,55	25,33	15,10	30,79
7,50	14,83	10,05	20,08	12,60	25,43	15,15	30,89
7,55	14,94	10,10	20,18	12,65	25,54	15,20	31,00
7,60	15,04	10,15	20,28	12,70	25,64	15,25	31,10
7,65	15,14	10,20	20,39	12,75	25,75	15,30	31,22
7,70	15,24	10,25	20,49	12,80	25,86	15,35	31,33
7,75	15,34	10,30	20,60	12,85	25,97	15,40	31,43
7,80	15,45	10,35	20,70	12,90	26,07	15,45	31,55
7,85	15,55	10,40	20,80	12,95	26,18	15,50	31,65
7,90	15,65	10,45	20,91	13,00	26,29	15,55	31,76
7,95	15,75	10,50	21,01	13,05	26,39	15,60	31,87
8,00	15,86	10,55	21,12	13,10	26,50	15,65	31,98
8,05	15,96	10,60	21,23	13,15	26,60	15,70	32,08
8,10	16,06	10,65	21,33	13,20	26,71	15,75	32,20
8,15	16,16	10,70	21,44	13,25	26,81	15,80	32,30
8,20	16,26	10,75	21,54	13,30	26,92	15,85	32,41
8,25	16,37	10,80	21,65	13,35	27,03	15,90	32,53
8,30	16,47	10,85	21,75	13,40	27,14	15,95	32,63
8,35	16,57	10,90	21,85	13,45	27,25	16,00	32,74
8,40	16,67	10,95	21,96	13,50	27,35	16,05	32,85
8,45	16,77	11,00	22,06	13,55	27,46	16,10	32,96
8,50	16,88	11,05	22,17	13,60	27,56	16,15	33,06

Beispiel: Schüttung 20 Ztr.
Ausschlagwürze 60 hl
Extraktgehalt der Würze . . 12%

$$\text{Ausbeute} = \frac{F_{12} \cdot hl}{Ztr.} = \frac{24,16 \cdot 60}{20} = 72,5\%.$$

Um jede Rechnung zu ersparen, benutzt man den „Ausbeuteschieber“ nach WINDISCH, der es gestattet, die Ausbeuteberechnung nach vorstehender Formel in einem Bruchteil einer Minute durchzuführen.

Die Sudhausausbeute soll mindestens die Laboratoriumsausbeute aus dem Schrot erreichen, beim Arbeiten mit dem Maischefilter muß mindestens die Laboratoriumsausbeute aus dem Mehl erreicht werden.

IV. Das Kühlen der Würze.

Die heiße Würze wird nach beendigtem Kochen über dem Hopfenseiher „ausgeschlagen“. Der Hopfen wird zurückgehalten, die Würze mit den beim Kochen ausgeschiedenen Eiweißstoffen (Trub) geht durch und wird auf das Kühlschiff gepumpt. Dieses ist eine rechteckige flache Schale, die aus glatten Eisenblechen zusammengesetzt ist (s. Abb. 231). Auf dem Kühlschiff wird Würze gekühlt, geklärt, gelüftet und konzentriert. Die Höhe der Würzeschicht ist meist 8–12 cm. Die Kühlung der Würze erfolgt durch die darüber hinstreichende Luft bzw. durch die

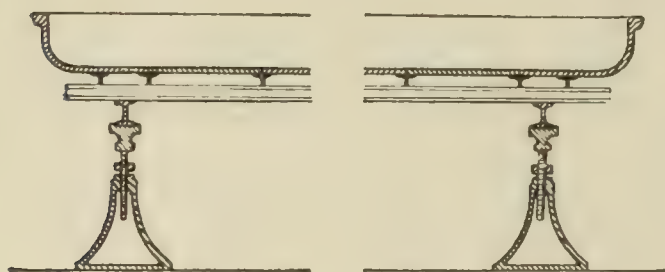


Abb. 231. Kühlschiff.

dabei bewirkte Verdampfung. Diese ist bei bewegter, kalter, trockener Luft so stark, daß der Extraktgehalt der Würze bis zu 1% zunimmt. Will man die Verdunstung noch beschleunigen, so hat man für eine gute Luftbewegung oberhalb des Würzespiegels zu sorgen, oder man schleudert die Würze durch Düsen fein verteilt auf das Kühlschiff.

Auch bringt man öfter Windflügel über dem Würzespiegel zur Erhöhung der Luftbewegung an. Ein wesentliches Moment ist, daß beim Aufpumpen der Würze auf das Kühlschiff die Temperatur plötzlich um 30–40° fällt: die Würze wird abgeschreckt. Das hat auf die Vollkommenheit der Trubabscheidung einen großen Einfluß, ferner wird dadurch ein Nachdunkeln vermieden und werden die rauhen Hopfenharze besser ausgeschieden.

Die Würze ist infolge der starken Abkühlung an der Oberfläche in einer starken inneren Bewegung: die darin verteilten Trubteilchen machen eine lebhafte auf- und absteigende Bewegung, ballen sich dabei zu groben Klümpchen zusammen, die auf ihrem Wege die fein verteilten Substanzen mitnehmen und zu Boden führen. Bald liegt der Trub in dichter, fester Schicht am Boden des Kühlschiffes, die Würze steht klar und dunkel darüber: sie „steht schwarz“ oder hat einen „schwarzen Spiegel“, wenn bis dahin alles normal verlaufen war. Klärt sich die Würze nicht so vollkommen auf dem Kühlschiff, so sieht sie nicht schwarz aus, sondern rötlich, sie „steht fuchsig“ auf der Kühle. Das deutet auf Fehler in der Malzbereitung oder beim Maischen.

Beim Aufpumpen und Stehen auf dem Kühlschiff wird die Würze ausgiebig gelüftet. Man nimmt an, daß ein Teil des Sauerstoffs chemisch gebunden wird. Daß die Lüftung der Würze in diesem Stadium günstig ist, lehrt die Erfahrung; welcher Art aber die Veränderungen der Würze hierbei sind, ist noch eine offene Frage. Allzu reichliche Lüftung soll vermieden werden. Vielleicht trägt auch der Umstand, daß aus der in dünner Schicht aufgetragenen Würze mit den Wasserdämpfen unfeine Geruchsstoffe entweichen, zur Veredelung der Würze bei.

Die Benutzung des Kühlschiffes hat neben entschieden großen Vorteilen auch Nachteile, den z. B., daß es nicht sparsam kühlt, indem die Wärme der Würze auf

die Luft übertragen und nicht nutzbar gemacht wird; doch wird dieser Nachteil reichlich aufgewogen dadurch, daß das Kühlschiff die Würze kostenlos konzentriert. Der Hauptnachteil des Kühlschiffes ist aber die Infektionsgefahr, der es die Würze aussetzt, wenn diese mit großer Oberfläche längere Zeit der häufig mit schädlichen Keimen geschwängerten Luft preisgegeben ist. Diese Gefahr kann man dadurch beseitigen oder doch verringern, indem man die Würze nicht zu lange auf dem Kühlschiff stehen läßt, sondern sie von diesem herunterläßt, wenn sie noch Temperaturen aufweist, bei denen die in die Würze gelangenden Keime abgetötet werden; das sind Temperaturen nicht unter $60-65^{\circ}$.

Bei sehr ungünstiger Lage des Kühlschiffes und infolgedessen großer Infektionsgefahr ist man vielfach bestrebt, das Kühlschiff durch sog. Kühlschiffersatz-einrichtungen, die die Infektionsgefahr ausschließen, zu ersetzen. Die Einrichtungen

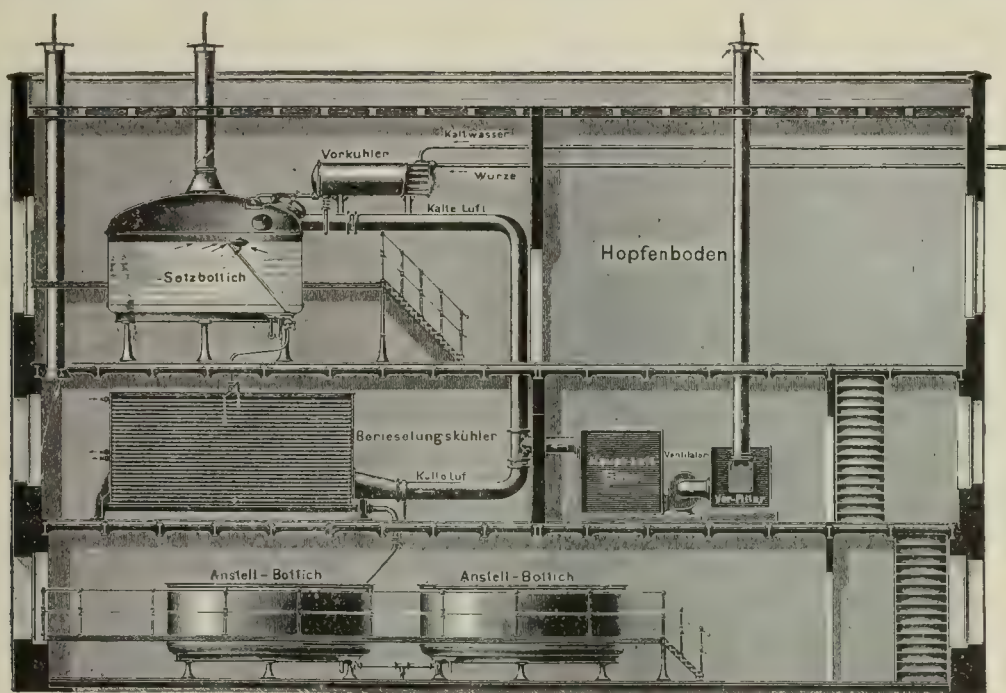


Abb. 232. Würze-Kühlanlage mit geschlossenem Absatzbottich, Gesamtanlage der A.-G. L. A. PIEDINGER, Augsburg.

müssen tunlichst die Wirkung des Kühlschiffes nachahmen; vor allem sollen sie Einrichtungen besitzen zum plötzlichen Abschrecken der Würze von Kochtemperatur auf $60-65^{\circ}$, sie sollen ferner eine Bewegung und Lüftung der Würze gestatten. Es handelt sich in der Hauptsache bei diesen Kühlschiffersatzapparaten um geschlossene Sammelbottiche, in die die Würze steril hineingelangt und in denen sie auch steril bleibt. Wird das Bier, ehe es in diese Bottiche gelangt, nicht abgeschreckt, so ist die Trubausscheidung keine vollkommene; der Trub setzt sich dann auch im Bottich nicht so vollkommen ab und gelangt mit der Würze in die Gärbottiche, wo er die Hefe verunreinigt und verschmiert, auch ist die Hopfenharzausscheidung nicht so vollkommen wie bei Vorkühlung oder Kühlen auf dem Kühlschiff. Abb. 232 stellt eine derartige Würzekühlanlage mit geschlossenem Absatzbottich und Vorkühlung dar.

Die Würze verläßt sowohl das Kühlschiff als auch die Kühlschiffersatzapparate mit einer erheblich höheren Temperatur als der Temperatur, bei der sie zur Gärung mit Hefe angestellt wird, entspricht. Sie wird mit besonderen Kühlapparaten auf Anstellungstemperatur ($5-8^{\circ}$) heruntergekühlt. Es gibt geschlossene und offene (sog. Berieselungs-) Kühler. Letztere sind die gebräuchlicheren. Sie bestehen aus parallel untereinander angeordneten, geraden Kupferrohren, über die die Würze

herabrieselt. Um ein Spritzen der Würze beim Herablaufen zu verhüten und eine große Kühlfläche zu erhalten, ordnet man die Rohre in Wellenform an. Die einzelnen Rohre sind an den Enden durch sog. Kammern verbunden. Als Kühlmittel dient gewöhnliches Brunnen- und gekühltes Salz- oder Süßwasser; ersteres fließt durch die oberen, letzteres durch die unteren Rohre. Abb. 233 stellt einen derartigen sog. doppelten Berieselungs-Bierkühler dar.

Der Bierkühler muß, da er eine Infektion des Bieres ermöglicht, in einem leicht sauber zu haltenden Raum aufgestellt werden. Um die Infektion zu verhüten, verwendet man auch stellenweise geschlossene Kühler, die als Röhrenkühler ausgebildet sind. Das Bier zirkuliert in Kupferrohren, die außen vom Kühlwasser umspült werden. Ein Übelstand bei diesen Kühlern ist die erschwerte Reinigung.

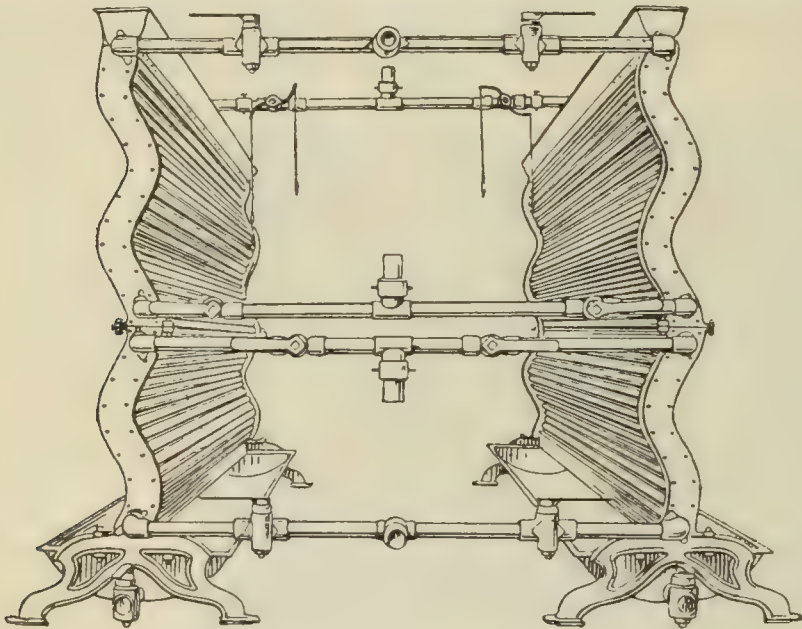


Abb. 233. Doppelter Berieselungskühler.

Der nach dem Abfließen der Würze vom Kühlschiff oder aus dem Kühlschiffersatzapparat am Boden sitzende Trub, auch „Geläger“ genannt, wird mittels Gummischieber zusammengefeßt und entweder durch einen „Trubsack“ filtriert oder durch eine Trubpresse abgepreßt. Der zurückbleibende Trub enthält im ersteren Fall 1 l, im letzteren 1/2 l Würze auf den Zentner vermaischten Malzes, die als Schwand verloren gehen.

Der Trub besteht zu ca. 60–70% aus Eiweiß, im übrigen aus Phosphaten von Kalk, Magnesia, ferner aus Zellstoff, Hopfenharz u. a. m.

Die Berechnung der Gärkellerextraktausbeute. Vom Kühler läuft die Würze mit 5–6° in den „Anstellbottich“. Dieser ist gewöhnlich geeicht und gestattet infolgedessen eine bequeme Feststellung der Würzmenge. Eine Reduktion des Würzevolumens vorzunehmen, ist nicht nötig: Hopfen und Trub fehlen, und die Umrechnung auf 17,5° erübrigt sich, weil sie rechnerisch nur ganz unbedeutend zum Ausdruck käme und deshalb vernachlässigt wird. Die Gärkeller-

ausbeute berechnet sich nach derselben Formel wie die Sudhausausbeute: $A = \frac{F \cdot hl}{Ztr}$, jedoch stellen im vorliegenden Fall die Ausbeutefaktoren *F*, die in nachstehender Tabelle zusammengestellt sind, die wirklichen, nicht reduzierten Produkte aus den doppelten Extraktprozenten der Würze und dem dazugehörigen *spez. Gew.* dar.

Gärkeller-Ausbeutefaktoren (F.).

Sacchar.-Anzeige	Ausbeute-faktor	Sacchar.-Anzeige	Ausbeute-faktor	Sacchar.-Anzeige	Ausbeute-faktor	Sacchar.-Anzeige	Ausbeute-faktor
% Bllg.	F.	% Bllg.	F.	% Bllg.	F.	% Bllg.	F.
6,00	12,29	6,70	13,76	7,40	15,24	8,10	16,73
6,05	12,39	6,75	13,87	7,45	15,35	8,15	16,83
6,10	12,50	6,80	13,97	7,50	15,45	8,20	16,94
6,15	12,60	6,85	14,08	7,55	15,56	8,25	17,05
6,20	12,71	6,90	14,18	7,60	15,66	8,30	17,15
6,25	12,81	6,95	14,29	7,65	15,77	8,35	17,26
6,30	12,92	7,00	14,39	7,70	15,88	8,40	17,37
6,35	13,02	7,05	14,50	7,75	15,98	8,45	17,47
6,40	13,13	7,10	14,60	7,80	16,09	8,50	17,58
6,45	13,23	7,15	14,71	7,85	16,20	8,55	17,69
6,50	13,34	7,20	14,82	7,90	16,30	8,60	17,80
6,55	13,44	7,25	14,92	7,95	16,41	8,65	17,90
6,60	13,55	7,30	15,03	8,00	16,52	8,70	18,01
6,65	13,65	7,35	15,13	8,05	16,62	8,75	18,12

Sacchar.- Anzeige % Bllg.	Ausbeute- faktor F.	Sacchar.- Anzeige % Bllg.	Ausbeute- faktor F.	Sacchar.- Anzeige % Bllg.	Ausbeute- faktor F.	Sacchar.- Anzeige % Bllg.	Ausbeute- faktor F.
8,80	18,22	10,65	22,22	12,50	26,27	14,35	30,39
8,85	18,33	10,70	22,23	12,55	26,38	14,40	30,50
8,90	18,44	10,75	22,44	12,60	26,49	14,45	30,61
9,95	18,55	10,80	22,55	12,65	26,60	14,50	30,72
9,00	18,65	10,85	22,65	12,70	26,71	14,55	30,83
9,05	18,76	10,90	22,76	12,75	26,82	14,60	30,94
9,10	18,87	10,95	22,87	12,80	26,94	14,65	31,06
9,15	18,98	11,00	22,98	12,85	27,05	14,70	31,17
9,20	19,08	11,05	23,09	12,90	27,16	14,75	31,28
9,25	19,19	11,10	23,20	12,95	27,27	14,80	31,39
9,30	19,30	11,15	23,31	13,00	27,38	14,85	31,51
9,35	19,41	11,20	23,42	13,05	27,49	14,90	31,62
9,40	19,52	11,25	23,53	13,10	27,60	14,95	31,73
9,45	19,62	11,30	23,64	13,15	27,71	15,00	31,84
9,50	19,73	11,35	23,75	13,20	27,82	15,05	31,95
9,55	19,84	11,40	23,86	13,25	27,93	15,10	32,07
9,60	19,94	11,45	23,96	13,30	28,04	15,15	32,18
9,65	20,05	11,50	24,07	13,35	28,16	15,20	32,29
9,70	20,16	11,55	24,18	13,40	28,27	15,25	32,41
9,75	20,27	11,60	24,29	13,45	28,38	15,30	32,52
9,80	20,38	11,65	24,40	13,50	28,49	15,35	32,63
9,85	20,48	11,70	24,51	13,55	28,60	15,40	32,74
9,90	20,59	11,75	24,62	13,60	28,71	15,45	32,86
9,95	20,70	11,80	24,73	13,65	28,82	15,50	32,97
10,00	20,81	11,85	24,84	13,70	28,93	15,55	33,08
10,05	20,92	11,90	24,95	13,75	29,04	15,60	33,20
10,10	21,02	11,95	25,06	13,80	29,16	15,65	33,31
10,15	21,13	12,00	25,17	13,85	29,27	15,70	33,42
10,20	21,24	12,05	25,28	13,90	29,38	15,75	33,54
10,25	21,35	12,10	25,39	13,95	29,49	15,80	33,65
10,30	21,46	12,15	25,50	14,00	29,60	15,85	33,76
10,35	21,57	12,20	25,61	14,05	29,71	15,90	33,88
10,40	21,67	12,25	25,72	14,10	29,82	15,95	33,99
10,45	21,78	12,30	25,83	14,15	29,94	16,00	34,10
10,50	21,89	12,35	25,94	14,20	30,05	16,05	34,22
10,55	22,00	12,40	26,05	14,25	30,16	16,10	34,33
10,60	22,11	12,45	26,16	14,30	30,27	16,15	34,44

III. Die Hauptgärung der Würze.

Die aus dem Malz beim Brauprozeß gewonnene Würze wird durch Gärung in Bier übergeführt. Als Gärungserreger dient die Bierhefe, *Saccharomyces cerevisiae*, als Gärungssubstrat dienen die vergärbaren Kohlenhydrate (Zucker) und die vergärbaren Stickstoffsubstanzen (Amide, Aminosäuren, Ammoniaksalze) der Würze. Bei der Bierbereitung ist die Gärung nicht nur so zu leiten, daß das Endprodukt, das Bier, in bezug auf seine Qualität allen Anforderungen entspricht, sondern es muß auch dafür gesorgt werden, daß die Hefe möglichst rein und gärkräftig erhalten bleibt.

Die Bierhefe.

Die Biergärung ist eine Alkoholgärung, bei der der Zucker der Bierwürze durch Hefe in Alkohol und Kohlensäure gespalten wird. Bei der alkoholischen Gärung der Bierwürze treten außer diesen Hauptprodukten noch eine Anzahl von Gärungsnebenprodukten auf, die z. T. dem Zerfall des Zuckers (Milchsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Glycerin), z. T. der Aufspaltung der stickstoffhaltigen Nährstoffe der Würze durch die Hefe entstammen (Milchsäure, höhere Alkohole, Ester etc.).

Die Bierhefe, die der Brauer auch Samenhefe oder „Satz“ oder auch „Zeug“ (der Bierzeug) nennt, ist eine Kulturhefe, *Saccharomyces cerevisiae*, die aber viele Arten und Rassen umfassen kann, die auf die Gärungserscheinungen und die Eigenschaften des Bieres von ganz verschiedener Wirkung sein können. Der Brauer muß daher unter ihnen eine Auswahl treffen und die für seine Verhältnisse zweckdienlichste verwenden.

Neben der Kulturhefe gibt es auch noch sog. „wilde“ Hefen, von denen einige mit Sicherheit als dem Geschmack und der Haltbarkeit des Bieres schädlich

erkannt sind; es sind „Krankheitshefen“, die unter allen Umständen aus der Kulturhefe und dem Bier fernzuhalten sind.

HANSEN hat bereits im Jahre 1883 den Nachweis geliefert, daß es mehrere Arten und Rassen von Kulturhefe gibt, die ein verschiedenes Verhalten bei der Gärung zeigen; er hat ferner als erster nachgewiesen, daß die Kulturhefen öfter durch wilde Hefen verunreinigt sind und daß diese viel häufiger als die Bakterien die gefährlichsten Krankheiten im Bier verursachen.

Die Krankheitshefen sind z. T. von anderer morphologischer Beschaffenheit als die Kulturhefen und können von diesen mikroskopisch unterschieden werden. Doch trifft das keineswegs immer zu. Noch weniger kann man die einzelnen Kulturheferassen auf diesem Wege voneinander unterscheiden, also durch die Form, die Größe und den Bau der Zelle. Zu dieser Unterscheidung müssen vielmehr die physiologischen Vorgänge: Ascosporenbildung, Hautbildung, Verhalten gegen verschiedene Zuckerarten u. s. w. herangezogen werden.

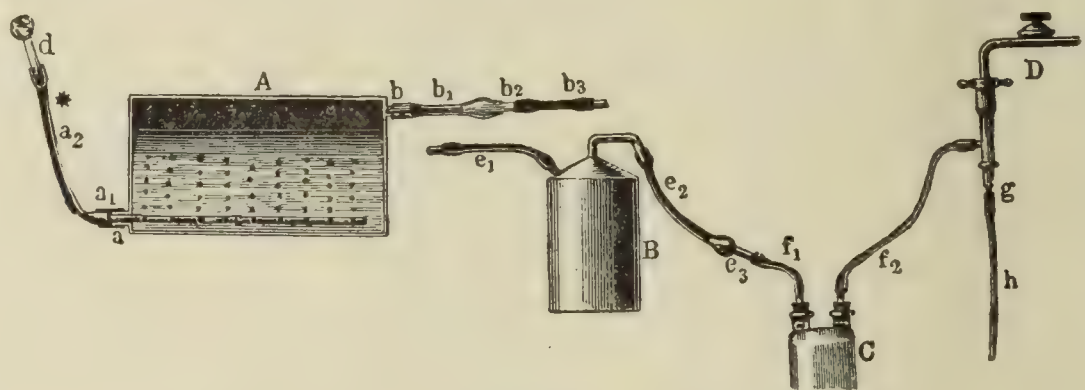


Abb. 234. Kleiner Reinzuchtapparat (System LINDNER).

Die künstliche Hefenreinzucht. Die Erkenntnis, daß es nicht nur Kulturhefe, sondern auch Krankheitshefen gibt, die Schaden bringen können und aus der Bierfabrikation ausgeschlossen werden müssen, daß ferner die Kulturhefe, wie sie als „Satz“ in den Brauereien benutzt wird, keine einheitliche Hefe ist, sondern ein Hefengemisch darstellt aus teils erwünschten, teils unerwünschten Arten, ließ in der Brauereipraxis bald das Bedürfnis wach werden, die Samenhefe von den wilden Organismen zu befreien und mit einer einzigen ausgewählten Art zu arbeiten. Als Mittel hierzu konnte einzig und allein die von HANSEN ins Leben gerufene Reinzucht der Hefe in Betracht kommen.

Bereits 1881 gelang es HANSEN zum ersten Male, wirkliche Reinkulturen von Hefen zu erhalten, indem er Hefe mit so viel Würze vermischte, daß ungefähr der zweite oder dritte Tropfen erst eine Hefenzelle enthalten mußte. Indem diese Tropfen in Fläschchen mit steriler Würze fallen gelassen wurden, entstand immer da, wo nur eine Zelle hingelangt war, am Boden des Fläschchens eine einzige Kolonie der betreffenden Hefe, und am 2. oder 3. Tage machte sich diese als sog. Hefenfleck bemerkbar. Diese Methode war jedoch noch nicht ganz einwandfrei. Später, als KOCH seine Plattenkultur für die Reinkultur der Bakterien veröffentlicht hatte, benutzte HANSEN ebenfalls die Gelatine für die Reinkultur der Hefe, modifizierte jedoch die KOCHsche Methode dahin, daß die Gelatine mit der Hefe in dünner Schicht auf der Unterseite eines Deckgläschens aufgetragen wurde, das seinerseits wieder auf einer Hohlkammer befestigt und luftdicht abgedichtet wurde. Der Ort der in der erstarrten Gelatine befindlichen, mittels Mikroskops ausfindig gemachten Hefenzelle wurde auf der Oberseite des Deckgläschens markiert und die daraus entstehende Kolonie später ausgestochen. Diese Kolonie wird dann, zunächst in PASTEUR-Kolben, in steriler Würze weitergezüchtet und dann in größeren Apparaten so weit vermehrt, daß ihre Menge zum Anstellen der Würze in der Praxis ausreicht. Später schlug P. LINDNER zur Isolierung der einzelnen Hefenzelle die Tröpfchenkultur vor, bei welcher mittels einer Zeichenfeder die hefehaltige Flüssigkeit auf der Unterseite eines Deckgläschens aufgetragen wird, das auf einem hohlen Objektträger mittels Vaseline befestigt wird.

Apparate zum Weiterzüchten der Hefe sind in mehreren Systemen in Gebrauch. Der älteste Hefereinzuchtapparat ist der, den HANSEN der Brauindustrie selbst zur Verfügung stellte; er ist später weitgehend modifiziert und durch andere Systeme ersetzt worden, die aber ihrerseits nicht viel einfacher und billiger waren als der HANSENSche Apparat und demgemäß nur ein Privileg der größeren Brauereien waren.

Später konstruierte P. LINDNER einen kleinen Reinzuchtapparat (Abb. 234), der zur Heranzüchtung von 1 kg Hefe diente. Während die großen Apparate je einen Sterilisier- und Gärzylinder hatten, wird bei dem LINDNERSchen Apparat Sterilisation und Gärung der Würze in demselben Gärfaß vorgenommen. Er besteht aus einem Zylinder *A* und dem Kolben *B*, dem doppelhalsigen Gefäß *C* und der Wasserstrahlluftpumpe *D*. In *A* werden ca. 50–60 l Würze sterilisiert und nachher durch die in *B* vorrätig gehaltene Reinhefe zur Gärung gebracht. Durch die Verbindung von *A* mit *B* und von *B* mit *C* und *D* wird ein Durchlüften der Würze in *A* ermöglicht. Um die in die Würze nach dem Sterilisieren einzublasende Luft keimfrei zu erhalten, verwendet man Wattefilter, die in einem Ofen bei 150–160° während 2 Stunden sterilisiert wurden.

Um den LINDNERSchen kleinen Apparat zur kontinuierlichen Reinzucht zu verwenden, hat W. COBLITZ zwischen der großen Trommel und dem Kupferkolben dieses Apparates einen gläsernen

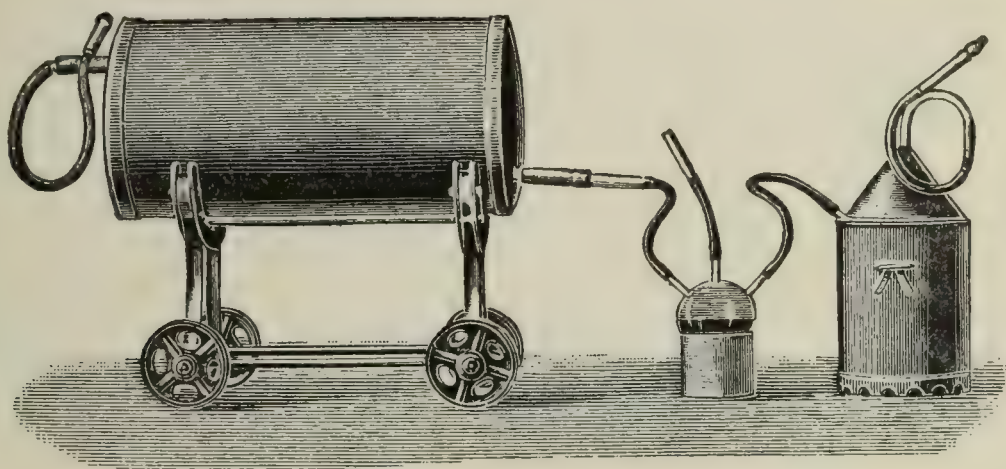


Abb. 235. Apparat zur kontinuierlichen Hefereinzucht (nach COBLITZ).

Impfkolben eingeschaltet (Abb. 235), zu dem Zweck, fortlaufend in dem Kupferkolben Hefe ernten zu können, ohne den Kolben immer wieder von neuem sterilisieren zu müssen, und um an dem Aussehen der Gärflüssigkeit in dem Zwischengefaß stets ersehen zu können, wie weit die Gärung und Klärung fortgeschritten ist.

Hat man in diesen Apparaten einen Satz absolut reiner Hefe gewonnen, so vermehrt man diese, ehe sie in den Brauereibetrieb übergeführt wird, in geeigneten Herführungsgefäßen (Abb. 236). Der im Reinzuchtapparat gewonnene Hefesatz wird zu einer in einem kleineren kupfernen Gefäß steril aufbewahrten und abgekühlten Würze hinzugegeben; sobald der Inhalt in kräftiger Gärung („in Kräusen“) steht (am 2. oder 3. Tag), wird das größere Gefäß in derselben Weise wie das kleinere mit heißer Würze bis zur Markierungslinie gefüllt und am nächsten Tage bei 25–30° mit dem Inhalt des kleinen angestellt und tüchtig aufgezogen. Bei zurückgefallenen „Kräusen“ (Schaumdecke) wird die Decke abgehoben und das kräftig aufgezoogene Bier samt Hefe zu etwa 6 hl Würze von 11–12° in einem der gewöhnlichen Gärbottiche gegeben.

Die vorbeschriebenen Einrichtungen eignen sich vortrefflich auch für kleine und mittlere Brauereibetriebe.

Die auf diese Weise reingezüchtete Hefe muß im Betrieb so geführt werden, daß sie möglichst lange rein bleibt, denn es ist nicht angängig, für jede Gärung

im Brauereibetriebe immer wieder einen frischen Satz Reinzuchthefe zu verwenden; sondern die Hefenernte, die man nach der Durchgärung der Bierwürze erzielt, wird gesammelt und soll möglichst oft weitergeführt werden, ehe sie infolge von Verunreinigung mit fremden Organismen unbrauchbar geworden ist und durch einen frischen Satz Reinzuchthefe ersetzt werden muß.



Abb. 236. Apparate zur Herführung von Reinhefe (nach STOCKHAUSEN & COBLITZ).

Soll dieses Ziel erreicht werden, so muß dafür Sorge getragen werden, daß die zur Vergärung mit der Reinhefe angestellten Würzen steril sind und jede nachträgliche Verunreinigung vermieden wird.

Anfang und Ende der Arbeitsweise mit Reinhefe nach HANSENS System liegt in drei Gedanken:

1. Aussaat von Reinhefe, rein in der Rasse und rein von Spaltpilzen,
2. Verwendung eines sterilen Gärsubstrates (Bierwürze),
3. Abhaltung jeder von außen hinzutretenden Infektion.

Dieses System hat eine Lücke: die „Rasse“, sichergestellt in ihrer Abkunft von einer Zelle, stellt nichts Unabänderliches dar, sondern die Eigenschaften der Hefe, abgesehen von den Rasseeigentümlichkeiten, hängen auch von dem physiologischen Zustand der Hefe ab. Die Reinheit der Rasse der Hefe und die Freiheit von anderen Organismen läßt sich gewährleisten; für sterile Würzen kann man Sorge tragen; schon schwerer läßt sich jede von außen kommende Infektion vermeiden, doch gehört dies nicht zum Unmöglichen. Die Praxis hat aber auf diese Möglichkeiten bislang verzichtet und wird es auch noch weiter tun. Sie bediente sich früher und auch heute noch der altbewährten Methoden der Hefenbehandlung im Brauereibetriebe, welche in sich ein natürliches System der Hefenrein-zucht darstellen, dem gegenüber man das System der Einzelkultur als das System der künstlichen Rein-zucht bezeichnen kann. Das künstliche System beruht in der Negative; das System der natürlichen Hefenrein-zucht schafft positive Arbeit. Das künstliche System schließt ab mit der Abhaltung der Infektion, und ist diese doch eingetreten, so verwirft es die Hefe und ersetzt sie durch neue Originalrein-zucht. Das natürliche System arbeitet aktiv: seine Hilfsmittel gestatten, eine verunreinigte Hefe zu reinigen. Nur die künstliche Rein-zucht führt zur absoluten Reinkultur; ihre Kenntnis ist die Voraussetzung zur Durchführung der natürlichen Rein-zucht, denn nur die erstere gibt die Sicherheit der Rassenreinheit und die Möglichkeit zur Identifizierung der Mikroorganismen. Die natürliche Rein-zucht kann die absolute Rassenreinheit ergeben, meistens werden aber nur Gruppen von Rassen mit gleichartigen Eigenschaften ausgesondert.

Für die Hefe sind die Gesetze der natürlichen Rein-zucht von DELBRÜCK zu einem System zusammengefaßt worden, welches sich ergab aus den in den verschiedenen Zweigen der Gärungsgewerbe angewandten Zuchtverfahren. Auf Grund dieser Zuchtverfahren, die z. T. schon seit Jahrhunderten in den Gärungsgewerben rein empirisch durchgeführt wurden, hat sich im Laufe der Zeiten die Sonderung von Rassen oder Gruppen gleichartiger Rassen ohne Mitwirkung der künstlichen Rein-zucht vollzogen.

Von den von DELBRÜCK aufgestellten Gesetzen der natürlichen Rein-zucht seien die für die Brauerei hauptsächlich in Frage kommenden im folgenden zusammengestellt.

I. Der Kampf der Rassen.

1. Der Kampf um die Nahrungsmittel. Die Heferasse mit den stärksten diastatischen Enzymen unterdrückt die anderen, diejenige mit schwächeren bleibt in der Entwicklung zurück. Diejenige Hefe, welche ein auf ein bestimmtes Kohlenhydrat eingestelltes Enzym besitzt, unterdrückt die anderen, wenn dieses Kohlenhydrat vorherrscht.

In gekochten, diastasefreien Malzwürzen ist die Kraftfolge, mit den schwächeren beginnend: Dextrosehefen (Apiculatus, Weinhefen), Rohrzuckerhefen, Bierhefen (Saaz), Bierhefen (Frohberg), Dextrinhefen (Logos, Pombe), Stärkemehlhefen (Amylomyces Rouxii).

Alle anderen Verhältnisse gleichgesetzt, sollten die Dextrin- und Stärkehefen die stärksten sein, denn sie vergären zunächst den Zucker mit den anderen, und es bleibt ihnen dann noch Dextrin und Stärke.

Die Hefen mit aus der Zelle austretenden Eiweißenzymen sind stärker als andere, denn sie können selbsttätig unverdauliche Eiweißstoffe sich verdaulich machen. Befinden sich unter den aus dem Getreide stammenden Eiweißstoffen Hefengifte, so kann der umgekehrte Fall eintreten, daß die Hefen mit austretenden Eiweißenzymen die schwächeren sind, weil sie diese Eiweißgifte löslich und zur Aufnahme durch die Zellhaut diffusibel machen. Diese Schwäche kann ausgeglichen werden durch die Fähigkeit der austretenden Enzyme, das giftige Eiweiß durch weitergehenden Abbau unschädlich zu machen.

2. Lüftung. Die Heferassen bilden eine Reihe, von den wenig luftbedürftigen ansteigend bis zu den stark luftbedürftigen. Die ersteren können als Gärhefen, die anderen als Wuchshefen bezeichnet werden. Die Gärhefen haben geringere Vermehrungskraft, sammeln Eiweiß, werden gärstark und überwinden dadurch gelegentlich die wüchsigeren Hefen. Es ergibt sich folgende Reihe, mit den Wuchshefen beginnend: Kahlhefe, Bäckerhefe, Brennereihefe, Brauereioberhefe, Brauereiunterhefe.

3. Empfindlichkeit gegen Umsatzstoffe, insbesondere gegen Alkohol und Kohlensäure. Es ergibt sich folgende Reihe, mit den den höchsten Alkoholgehalt erzeugenden und ertragenden beginnend: Weinhefe, Brennereihefe, Bäckerhefe, Weißbierhefe, Brauereioberhefe, Brauereiunterhefe, Kahlhefe.

In konz., hochvergorenen Flüssigkeiten verschwinden die Kahlhefen, desgleichen die Bierhefen, die alkoholempfindlicher sind als Brennereihefen.

Bierkulturhefen sind kohlenensäureempfindlich, wilde Hefen weniger. Ein kohlenensäurearmes Bier wird trübe von normaler Hefe, sie wächst; bei stärkerem Kohlensäuregehalt setzt die Kulturhefe aus, an ihre Stelle tritt die weniger empfindliche wilde. Besonders stark ist die Differenz in der Empfindlichkeit gegen spezifische Umsatzstoffe der einzelnen Rassen. Eine Rasse mit spezifischer Giftentwicklung unterdrückt eine andere, an sich stärkere.

4. Bewegung. Ob die einzelnen Heferassen gegen die Bewegung verschieden empfindlich sind, ist nicht bekannt; es ist aber wahrscheinlich, daß die Brauereihefen empfindlicher sind und eine zu starke Bewegung nicht lieben.

5. Empfindlichkeit gegen Säuren. In folgender Reihe steigt die Empfindlichkeit gegen Säuren und Antiseptica:

Die stärksten: Die Kahlhefen, Weinhefen, Wuchshefen, Brennereihefen, Weißbierhefen, obergärige Bierhefen.

Die schwächsten: untergärige Bierhefen.

Bierhefen gehen in Weinmost, wegen der Säuren, zu grunde; ebenso in gesäuerten Branntweirmaischen.

6. Empfindlichkeit gegen Eiweißgiftstoffe im Getreide. Die Empfindlichkeit wächst in folgender Reihe: Brennereihefen, Bäckerhefen, obergärige Bierhefen, untergärige Bierhefen, Kahlhefen.

7. Temperatur. Die Empfindlichkeit gegen unpassende Temperaturen ist die stärkste. Man hat folgende Reihe: um 8°: Kalthefen (wilde, auch Kahl, Fundstelle Lagerkeller der Brauereien); um 16°: gemäßigtes Klima, kältere Zone: untergärige Bierhefen (Fundstelle Gärkeller der Brauereien); gemäßigtes Klima, wärmere Zone: um 22°: obergärige Bierhefen, Weißbierhefen; um 28°: Brennereihefen; um 30°: Wuchshefen; um 37°: Warmhefen: Pombe, Logos, japanische und chinesische Hefen. Es gibt aber auch Warme-Kahme.

In bewegten Flüssigkeiten, in welchen die Hefen gleichmäßig verteilt sind und nicht zur Abscheidung gelangen, verläuft die Konkurrenz rein nach den oben ausgeführten und ähnlichen Gesetzen. Der Stärkere überwindet den Schwächeren. Dieser Kampf, nach den Regeln der Kunst so geleitet, daß eine Heferasse die andere völlig vernichtet, heißt „Natürliche Reinzucht“. Trotzdem gelangen in den Gärungsgewerben häufig, u. zw. beabsichtigt, schwächere zum Übergewicht, indem gewisse Regelmäßigkeiten des Ausscheidens der Heferassen benutzt werden.

Dieses Trennungssystem der Heferassen nennt man das Satz- oder Triebverfahren.

II. Natürliche Reinzucht nach dem Satz- und Triebverfahren.

Für das Absetzen der Hefe bei der Untergärung und den Auftrieb bei der Obergärung kommen folgende Gesichtspunkte in Betracht:

A. Einfluß der Größe und des *spez. Gew.* der Zellen.

1. Es steigen am höchsten die kleinsten und leichtesten.

2. Es setzen sich am ersten die größten und spezifisch schwersten.

3. Es liegen oben auf dem Satz die kleinsten, das sind die wilden (*spez. Gew.* bedingt durch Trockensubstanz und Kohlensäure im Innern).

B. Einfluß der Gärleistung der einzelnen Zellen.

1. An der Bewegung nehmen nicht alle Zellen teil; der Kohlensäureauftrieb der einzelnen Zellen muß stärker sein als das Sinkvermögen. Schwache Zellen bleiben liegen, ebenso tote und Unreinigkeiten. Zu unterst liegen also schwache, mit wenig Zymase.

2. Die stärksten Hefen werden bis an die Oberfläche geführt, andere gehen auf halber Höhe wieder nach unten.

3. Bei stärkster Gärung kreist die gesamte Flüssigkeit, die starken nehmen die schwachen mit, es ist eine gleichmäßige Mischung.

4. Bei fallender Gärung setzen sich zuerst die schwachen, dann die stärkeren.

Welches sind die stärkeren?

a) Diejenigen mit mehr Zymasevorrat, die Kahme sind schwache.

b) Diejenigen, bei denen die Diffusion am stärksten ist. (Dünnste Zellwände, junge Zellen.)

c) Diejenigen mit den stärksten diastatischen Enzymen.

C. Einfluß der Sproßverband- und Klumpenbildung.

1. Es steigen am höchsten, in deren Zellengewirre sich die Kohlensäure verfängt (Oberhefen), und diejenigen Zellen, bei denen das Zellgewirr sich zur Zeit starker Kohlensäureentwicklung bildet.

2. Zellengewirr entsteht entweder durch Sproßverbände — dies ist der seltenere, in der Praxis kaum vorkommende Fall, oder durch Klumpen- (Bruch-) Bildung, dies ist der in der Praxis entscheidende Punkt.

3. Die früh bruchgebenden Hefen sind die obergärigen; bei ihnen tritt der Bruch zur Zeit starker Kohlensäureentwicklung ein, sie werden daher an die Oberfläche emporgehoben.

4. Bei fallender Gärung genügt der Kohlensäurestrom nicht mehr, um alles schwebend zu halten, es sinken zuerst die größten und schwersten Massen, also wieder die Bruchhefen. Auf dem Boden des Bottichs liegen also zuerst die Bruchhefen, dann folgen die Staubhefen, endlich die kleinen einzelligen wilden Hefen.

5. Bacillen, als kleinste Organismen, werden am längsten schwebend gehalten, sie folgen jeder Flüssigkeitsbewegung.

D. Absetzen im Wasser.

Es setzen sich zuerst die Klumphefen, dann die großen und dann die kleinen Zellen.

In strömendem Wasser kann die Scheidung besonders sicher bewirkt werden; auch die Zentrifuge scheidet die Rassen.

Unter Berücksichtigung vorstehender Verhältnisse ist es SCHÖNFELD gelungen, durch Versuche im großen aus einem Gemisch von hochvergärender Froberghefe und niedrig vergärender Saazhefe die letztere zur Reinzucht herauszuarbeiten.

III. Hefen und Spaltpilze.

1. Der Kahlm ist dem Essigpilz gesellt; er bildet von diesem die Brücke, den Ring schließend, zu den Hefen zurück. Er verzehrt auch Zucker; für die Technik charakteristisch ist aber die Zerstörung des Alkohols. Er folgt auf den Essigpilz, denn er verzehrt auch Essigsäure.

2. Gekochte Würzen, Kartoffelmaische sind zu reiner Gärung geeignet, weil sie durch das Kochen von echten Eiweißstoffen z. T. befreit sind. Getreidemaichen und Weißbierwürzen (nicht gekocht) sind geeignet für Spaltpilze. Enthalten die Würzen oder Maischen aus dem Korneiweiß stammende Hefengifte bei gleichzeitiger Kalkarmut, so dürften die Spaltpilze den Hefen überlegen sein, da sie gegen diese Stoffe unempfindlich zu sein scheinen.

3. Starke Gärhefen geben die reinsten Gärungen, weil sie selbst Alkohol ertragen, den Gegner aber durch diesen vernichten. Die Essigpilze und Kahlmhefen sind aber trotzdem für diese gefährlich, weil sie den Alkohol ihrerseits verzehren.

Getränke mit hohem Alkoholgehalt sind haltbar. Je süßer, umso höher muß der Alkoholgehalt sein (Süßweine 20% Alkohol, Sekt 15% Alkohol). Kahlm- und Essigentwicklung müssen durch Luftabschluß gehindert werden.

4. Je kohlensäurereicher, umso haltbarer die Getränke; süße Getränke müssen entweder hohen Alkohol- oder hohen Kohlensäuregehalt oder beides haben.

5. Milchsäure bildet einen Schutz für die Hefe gegen Fäulnispilze (das Weißbier, die Züchtung der Brennerhefe). Die Fäulnispilze sind die eigentlichen Hefegegner. Sie stören die Hefen durch die flüchtigen Fettsäuren und andere Umsatzstoffe und geben außerdem widerlichen Geruch und Geschmack.

6. Lüftung ist nur dann ratsam, wenn noch kein Alkohol da ist; dann bringt sie die Hefe schnell zur Entwicklung und schädigt die Fäulnispilze. Also Lüftung vor dem Zusatz oder während des Zusatzes der Hefe. In der Gegenwart von Alkohol bringt die Luft Essigpilz und Kahlm zur Entwicklung. In der „Lufthefer“ der Preßhefefabrik findet sich immer Kahlm.

7. In Abwesenheit von Sporen genügt schon eine Temperatur von 68° zur Sterilisierung. Eine allmähliche Erhöhung der Temperatur über 50° tötet zunächst die Hefe, dann Fäulnis-, dann Milchsäurepilze. Das Wachstumoptimum liegt ebenfalls für Milchsäurepilze am höchsten, für Hefe am niedrigsten. Treber und Maischen werden bei 50° milchsauer, bei 40° buttersauer. Ein Bierrest wird bei 35° essigsauer, bei 20° kahlmig. Unter den Spaltpilzen gibt es zahllose Abarten, welche andere Eigenschaften haben; so gibt es Kaltessigpilze und desgleichen Milchsäurepilze. Man kann auch „wilde“ und „Kulturmilchsäurepilze“ oder „wilde“ und „Edelessigpilze“ einander gegenüberstellen.

8. Reizstoffe. Säuren sind der Hefe, dem Kahlm, in beschränktem Maße dem Essigpilz nützlich, allen anderen schädlich, Alkalien dem Essigpilz und dem Kahlm schädlich.

9. Antiseptica werden benutzt, um Pilzentwicklungen gänzlich zu hemmen, also zur Konservierung von fertigen Getränken. Die natürlichen, zu empfehlenden Mittel sind, abgesehen von Sterilisierung, der Alkohol und die Kohlensäure, wie sie bei der Gärung entstehen, die Hopfenbitterstoffe, welche dem Milchsäurepilz und den Fäulnispilzen, auch der *Sarcina*, schädlich, der Hefe, dem Kahlm und dem Essigpilz nur wenig abträglich sind.

10. Auch Hefengifte können als Schutz für die Hefe gegen andere Pilze verwendet werden, wenn sie für die Hefegegner giftiger sind als für die Hefe selbst, z. B. Buttersäure, Ameisensäure, Flußsäure, Formaldehyd.

Die Hefen. Man unterscheidet Kulturhefen und „wilde“ Hefen. Von letzteren hat HANSEN 6 Arten, die z. T. als Bierkrankheitshefen für die Brauerei Bedeutung haben, ausführlicher beschrieben, 3 Arten von *Saccharomyces Pastorianus* und 2 Arten von *Sacch. ellipsoideus* und *Sacch. apiculatus*. Für die Bierherstellung von Interesse, weil schädlich, ist noch die Kahlmhefe, *Mycoderma cerevisiae*.

Die Kulturhefen, *Sacch. cerevisiae*, unterscheidet man in untergärige und obergärige. Die untergärigen Hefen werden benutzt zur Herstellung der untergärigen Lagerbiere, die obergärigen zur Herstellung von vielen Arten obergäriger Biere, meistens Spezialbiere.

Die untergärigen Hefen oder Unterhefen setzen sich bei der Gärung auf dem Boden des Gefäßes ab (Untergärung), die obergärigen Hefen oder Oberhefen steigen zum größten Teil auf die Oberfläche der gärenden Flüssigkeit empor. Die Untergärung verläuft bei niedrigen Temperaturen, 5–10°, die Obergärung bei höheren Temperaturen, 15–25°. Die Unterhefen vermehren sich durch Sprossung noch bei einer Temperatur von wenig über 0°, die Oberhefen dagegen vermehren sich bei niederen Temperaturen schwierig oder gar nicht.

Mikroskopisch sind beide Hefearten kaum voneinander zu unterscheiden, wohl aber durch ihr Verhalten gegen Raffinose: eine Raffinoselösung wird von der Unterhefe vollständig, von der Oberhefe aber nur zu zwei Dritteln vergoren.

Bezüglich ihrer Gärfähigkeit unterscheidet man hochvergärende und niedrigvergärende Kulturhefen, u. zw. sowohl bei den Oberhefen als auch bei den Unterhefen. Erstere bezeichnet man als Typus FROHBURG, letztere als Typus Saaz. Die hohe und niedrige Vergärung, die diese Hefen erzeugen, sind Rasseigenschaften, die durch keinen Eingriff bei der Gärführung verwischt werden können. Das schließt nicht aus, daß trotzdem die Hefen vom Typus FROHBURG, die fast ausschließlich in der Praxis der Bierbereitung benutzt werden, im Großbetriebe niedrige Vergärungen bewirken, was aber in diesem Falle auf den augenblicklichen physiologischen Zustand der Hefe oder auf abnormale Zusammensetzung des Gärsubstrates, der Bierwürze, zurückzuführen ist.

Allgemeines über Gärung und Gärungsführung.

Man unterscheidet Untergärung und Obergärung.

Die Untergärung ist äußerlich gekennzeichnet durch die nach unten sich vollziehende Ausscheidung der Hefe, sowie durch eine Reihe äußerlich leicht erkennbarer, mit dem Verlauf der Gärung wechselnder, aber typischer Erscheinungsformen, die im ansteigenden Stadium indes weniger oder gar nicht, im abfallenden Stadium der Gärung dagegen ganz deutlich die für die Untergärung charakteristische Eigenart des äußeren Bildes widerspiegeln. Zum Unterschied von der Obergärung, bei welcher eine große Zahl von untereinander sehr abweichenden Gärmethoden Anwendung gefunden hat, hat sich bei der Untergärung eine derartige Vielgestaltung nicht ausgebildet; im Gegenteil drängt alles zur Einheitlichkeit und scharf umgrenzten Schablone. Die Untergärung wird bezüglich der Temperaturführung, der Hefengabe, der Kühlung u. s. w. nach sehr genau innegehaltenen, in den einzelnen Betrieben den jeweiligen Verhältnissen entsprechend variierten Vorschriften gehandhabt und geregelt. Man gärt bei niederen Temperaturen in kalten Kellern, macht aber bezüglich der nur in geringen Grenzen sich bewegenden Temperaturgrade noch einen Unterschied zwischen kalter und warmer Gärführung. Die Gärdauer beträgt mindestens 5–6, oft aber auch 12–14 Tage. Das Herabgehen der Gärtemperatur unter ein bestimmtes Minimum wird begrenzt durch die dadurch bewirkte Hemmung in Wachstum und Gärvermögen der Hefe, die eine unnötige Ausdehnung der Gärzeit zur Folge hat, außerdem aber der Erreichung bestimmter Vergärungsgrade hinderlich ist und infolge der unzureichenden Bewegung des gärenden Bieres durch zu langsame Kohlensäureentwicklung die notwendige Klärung und Ausscheidung von bitteren, den Geschmack störenden Hopfenharzen und Eiweißkörperchen erschwert. Infolge der durch die kalte Temperatur beeinflussten und bis zu einem gewissen Grad geregelten Umsatzfähigkeit der Hefe bezüglich der Vermehrung, der Entnahme von Eiweiß, Salzen und Kohlenhydraten für den Aufbau neuer Zellen, der Spaltung von Zucker, Eiweiß und Fett, der Erzeugung von flüchtigen und nichtflüchtigen Aroma-, Bukett- und Geschmacksstoffen kommt der Untergärung eine grundlegende Bedeutung für die Geschmacksrichtung des fertigen Bieres zu, die noch durch die besonderen Eigenarten der untergärenden Hefen verstärkt wird, so daß die auf dem Wege der Untergärung bereiteten Biere gewisse, meistens allerdings nicht grobsinnlich erkennbare, aber doch der kritischen Zunge bemerkbare Eigentümlichkeiten im Geschmack aufweisen gegenüber den obergärig bereiteten, unter gleichen Bedingungen hergestellten, vergorenen und gelagerten Bieren. Werden indes die Temperaturunterschiede bei der Gärung zwischen Untergärung und Obergärung weit auseinandergerückt, die erstere kalt und die letztere warm geführt, so erhält die Untergärung noch mehr charakteristische Eigenart für die Geschmacks-

richtung durch die kalte Temperatur, wie andererseits die Obergärung durch die warme Temperatur, und es müssen notwendigerweise die Grundzüge im Geschmack und Charakter bei beiden noch weiter auseinandergehen.

Den untergärig bereiteten Bieren spricht man vielfach eine größere Haltbarkeit zu als den obergärig bereiteten. Das ist aber nur relativ richtig. Eine Berechtigung ist nur insoweit anzuerkennen, als die kalte Gärung, wie sie bei der Untergärung Anwendung findet, einen größeren Schutz gegen die Infektion mit Bakterien gewährt als die warme Gärung, wie sie meistens bei der Obergärung gebräuchlich ist. Zudem kann auch die Untergärung kälter geführt werden als die Obergärung, weil sich die untergärigen Hefen besser an die niedrigen Temperaturen akklimatisieren lassen und dabei widerstandsfähiger gegen schädliche Organismen bleiben als obergärige. Wo sich aber die sog. warme Gärführung der Untergärung mit der kalten Gärführung der Obergärung bezüglich der Temperatur deckt, wie das vielfach der Fall ist, da kann keine Rede davon sein, daß die untergärig hergestellten Biere haltbarer werden sollten als die obergärigen, wenn sonst die Bedingungen bezüglich der Reinheit des Saatgutes u. s. w. die gleichen sind.

Bei der Untergärung und den dabei üblichen Gärmethoden vermögen sich die Hefen, ihren physiologischen Eigenschaften entsprechend, je nach der Art ihrer Flockung, der spezifischen Schwere, der früheren oder späteren Beendigung der Gärtätigkeit u. s. w. schichtweise auf dem Boden des Gärbottichs auszuscheiden, so daß eine Trennung und Gewinnung der einzelnen Hefenschichten leicht durchführbar ist (natürliche Reinzucht).

Die Obergärung wird charakterisiert durch den nach oben erfolgenden Ausstoß bzw. Auftrieb der Hefe, wobei es von mehreren, durch die Hand des Praktikers zu regelnden Faktoren abhängt, ob die ganze Hefe ausgestoßen oder ob ein verschieden großer Teil statt auf der Oberfläche am Boden des Gärgefäßes abgesondert wird.

Zur Durchführung einer Obergärung sind besondere, Auftrieb erzeugende obergärige Hefen erforderlich, die ebenso wie die Gärung selbst nach sachgemäßem Verfahren behandelt werden müssen, wenn das obergärige Gärungsbier in vollendeter Form zur Entwicklung kommen soll. Dabei hat sich die Behandlung der Hefe und Gärung auf die möglichste Fernhaltung von Bakterieninfektionen, auf den Schutz vor zu weitgehender Abkühlung und auf Fernhaltung aller derjenigen Faktoren zu richten, die das Auftriebsvermögen und die Vermehrung der Hefe hemmen.

Die Obergärung arbeitet im Unterschiede zur Untergärung mit verschiedenen Gärmethoden, deren Verschiedenartigkeit einerseits durch die Form der Gefäße, andererseits durch die Art der Hefengewinnung und der Ableitung des Ausstoßbieres bedingt und gekennzeichnet wird.

Als Gärgefäße benutzt man entweder Bottiche (Bottichgur) oder Fässer (Faßgur). Die Anwendung der einen oder anderen Methode ist nicht ohne Bedeutung für den Verlauf der Gärung, für die Beschaffenheit des Bieres und für seine Haltbarkeit. Die Bottichgärung bringt einen besseren Auftrieb und ein vollkommeneres Ausstoßen der Hefe hervor, die nicht mehr in das Bier zurückfällt. Darum entsteht bessere Klärung, geringere Satzbildung, demzufolge auch weniger Geläger und eine geringere Schwandung. Bei der Faßgur ist der Auftrieb schlechter, der Hefeausstoß unvollkommener, da sich die Hefe beim Auftrieb an der Wölbung des Fasses stößt, wieder zurückfällt ins Bier und nun erst allmählich wieder ausgestoßen werden kann, zum erheblichen Teil aber im Bier verbleibt und zu Boden fällt. Sie vermag sich aber nur verhältnismäßig langsam und locker zu setzen. Darum bringt die Faßgur stärkeres Geläger und stärkere Schwandung.

Die Bottichgärung kann kälter geführt werden als die Faßgärung, da der Auftrieb bei der Bottichgärung bei kälteren Temperaturen noch verhältnismäßig gut vonstatten geht, sobald sowohl für ausreichende Lüftung und reichliche Hefengabe Sorge getragen wird. Bei der Faßgärung sind kältere Temperaturen weit weniger anwendbar. Das Sauerstoffbedürfnis der Hefe wird hier nicht ausreichend befriedigt, da nur durch das enge Spundloch Sauerstoff zutreten kann. Der Auftrieb wird deshalb mangelhaft, die Hefe kommt nur schwach zum Ausstoß. Das Bier bleibt lange trüb, und die Hefe geht zum größten Teil zu Boden. Die Gärung bleibt unzureichend und zieht sich lange hin. Um bei der Faßgur die Hefe möglichst vollkommen zum Ausstoß zu bringen, ist vor allem erhöhte Gärtemperatur anzuwenden; ferner ist kräftige Lüftung vor dem Auftrieb notwendig.

Bei gleich hoher günstiger Gärtemperatur und gleicher Hefengabe wird die Vergärung in Bottichen niedriger sein als in Fässern, besonders wenn hochvergärende Hefen in Anwendung kommen. Bei niedriger Gärtemperatur wird man dagegen bei der Faßgärung eher niedrige Vergärung erhalten als bei der Bottichgärung, zumal wenn niedrig vergärende Hefe Anwendung findet, da die durch die niedrige Temperatur und den Mangel an Sauerstoff bei der Faßgärung bewirkte Hemmung des Wachstums und der Gärtätigkeit größer ist, trotz der längeren Suspension der Hefezellen, als bei der Bottichgärung.

Die Obergärung darf nicht kalt, wenigstens nicht in dem Sinne, wie es bei der Untergärung verstanden wird, geführt werden, da die Gärung dann nicht in der für eine regelmäßige Betriebsführung erforderlichen Weise verlaufen und die Hefe nicht zur ausreichenden Neubildung von Zellen, Gärkraftbetätigung und Ausscheidung aus dem Bier kommen kann. Zur Durchführung der Obergärung sind darum verhältnismäßig hohe Temperaturen notwendig, die indes in Einzelfällen wieder sehr stark voneinander abweichen können, je nachdem es im Hinblick auf die Qualität des betreffenden Bieres erwünscht oder zulässig ist. Die passendsten Temperaturen liegen zwischen 12 und 22°. Biere, die sehr hoch vergären sollen und deren Eigenart es zuläßt bzw. erfordert, wie z. B. englische Biere, werden warm gegoren. Ebenso erfordert Berliner Weißbier, wenn es einen hohen Grad an Schärfe und Säure erhalten soll, eine warme Gärführung, dagegen im anderen Falle, wenn man nur eine milde Säuerung wünscht, verhältnismäßig niedrige Temperaturführung. Biere, die nur schwach vergären sollen, wie Süßbiere u. s. w., werden vorteilhaft kälter geführt, dergleichen solche, die ähnlich dem untergärigen kalt gelagert und in filtriertem Zustand in den Konsum gebracht werden; bei diesen können Temperaturen angewendet werden (8–12°), wie sie vielfach bei der Untergärung auch üblich sind und hier als warme Gärführung bezeichnet werden.

Von einer Kühlung des gärenden Bieres sieht man zweckmäßig bei der Obergärung ab, da sie die Hefe in ihrer Auftriebsbewegung hemmt, den Auftrieb schädigt und der Klärung und Bruchbildung hinderlich ist, wenn die Kühlung in der zweiten Hälfte der Gärung erfolgt. Die schädlichen Wirkungen machen sich dagegen weniger bemerkbar bei der Kühlung im ansteigenden Stadium der Gärung, sind aber auch hier nicht ganz zu vermeiden. Man umgeht sie am besten, indem man statt des Bieres den Gärraum entsprechend kühlt, die Gärung sich dagegen ungehindert entwickeln läßt, wenn es überhaupt nötig ist, die Gärung kalt zu führen.

Die Gärzeiten, die gemäß der außerordentlich starken Abweichung in der Konzentration der Würzen und den Gärtemperaturen sehr verschieden ausfallen, sind durchschnittlich nur von kurzer, gegenüber der Untergärung vielfach erheblich kürzerer Dauer, was einesteils eine Folge der wärmeren Gärführung, andernteils, u. zw. in wesentlichem Maße eine Folge der schnelleren Entwicklung und Ausreifung der obergärigen Hefezellen ist, die besonders bei höheren Temperaturgraden ihr Wachstum viel früher zum Abschluß bringen als die untergärigen. Die Gärdauer bewegt sich zwischen 2 und 7 Tagen.

Die Obergärung vermag alkoholärmere Biere zu liefern als die Untergärung, da es obergärige Hefen gibt, die sich durch die Behandlung in der Praxis derart akklimatisieren und beeinflussen lassen, daß sie abnorm niedrige Vergärung (25–30% scheinbarer Vergärungsgrad) erzeugen. Mit Hilfe der Obergärung ist man daher auch in der Lage, Biere mit höherem Extraktgehalt, mit sehr viel unvergorenem Zucker, d. h. Biere von erheblich süßerem Geschmack zu erzeugen als bei der Untergärung. Der Obergärung kommt daher insofern eine wesentliche Bedeutung zu, als sie in solchen Fällen sehr niedriger Vergärung ein extraktsparendes Mittel ist, das dem Brauer die Möglichkeit in die Hand gibt, Bier mit ungewöhnlich hohem Extrakt zu bereiten, ohne daß dazu abnorm hochprozentige Würzen benötigt werden, andererseits Biere von einem so niedrigen Alkoholgehalt herzustellen, wie es bei der Untergärung nicht durchführbar ist.

Das Verfahren der Obergärung birgt auch insofern besondere Eigenarten in sich, als die auf diesem Wege bereiteten Biere andere, namentlich durch gewisse Weichheit und Milde gekennzeichnete Geschmackseigenschaften annehmen als die aus Untergärung entstandenen, was nicht sowohl auf die höheren Gärtemperaturen, als auf die Besonderheit der obergärigen Hefen zurückzuführen ist.

Gegenüber der Untergärung hat schließlich die Obergärung auch noch den Vorzug, daß sie infolge der kürzeren Gärdauer und der geringeren Kältebeanspruchung die vielfach schon in ausreichendem Maße durch die Brunnenwasserkühlung ohne Zuhilfenahme der Kältemaschinen beschafft wird, mit erheblich weniger Kostenaufwand durchzuführen ist und weniger Gärraum und Gärgefäße benötigt.

Die Praxis der Untergärung.

Bei der Untergärung, die entsprechend der Vorbereitung des untergärigen Bieres in erster Linie berücksichtigt werden soll, unterscheidet man eine Hauptgärung und eine Nachgärung. Die Hauptgärung vollzieht sich im Gärkeller in offenen Bottichen, die Nachgärung vollzieht sich im Lagerkeller in Fässern, die zunächst offen sind, später verschlossen werden.

Im Interesse der biologischen Reinheit des Bieres, der Arbeits- und Kraftersparnis sollen Gär- und Lagerkeller zueinander und zu den Würzekühlräumen so gelegen sein, daß Würze und Bier stets auf dem kürzesten Wege durch leicht zu reinigende Leitungen ohne Benutzung von Pumpen, also durch natürliches Gefälle von einer Fabrikationsstelle zur andern befördert werden können. Bei Neuanlagen bringt man Kühl-, Gär- und Lagerräume unter einem Dache unter; im obersten Stockwerk befindet sich das Kühlschiff oder der Setzbottich, in den die heiße, sterile Ausschlagwürze aus dem Sudhaus aufgepumpt wird; darunter ist der Kühlraum, in dem der Kühler aufgestellt ist, der

die Würze auf Anstelltemperatur herunterkühlt; von hier aus läuft die Würze in das nächsttiefere Stockwerk auf den Anstellbottich, auf dem sie mit Hefe angestellt wird, von hier aus am nächsten Tage weiter herunter nach dem eigentlichen Gärkeller, wo sie zur Durchführung der Hauptgärung auf die Gärbottiche verteilt wird, um von da schließlich in den im untersten Stockwerk befindlichen Lagerkeller zu laufen, in dem das Bier bis zum Ausstoß durch Wochen und Monate lagert.

Da sowohl die Hauptgärung als auch die Nachgärung bei niedriger und sehr niedriger Temperatur durchgeführt werden müssen, müssen Gär- und Lagerkeller künstlich kühl gehalten werden. Früher geschah dies mittels Natureis. Nach Aufkommen der Kältemaschinen gingen die Brauereien, auch die mittleren und kleineren, zur künstlichen Kühlung über. Die Kühlung geschieht entweder in der Weise, daß das mittels der Kühlmaschine auf -5 bis -6° heruntergekühlte Salzwasser durch zahlreiche an der Decke der Keller angebrachte Rohrsysteme geleitet wird, die ihre Kälte an die Keller abgeben, oder daß Luft in die Keller eingeblasen wird, die zwischen einem Rohrsystem mit gekühltem Salzwasser hindurchgegangen ist und sich unter Abgabe ihrer Feuchtigkeit abgekühlt hat.

Gute Keller sollen sich leicht kalt erhalten und gut ventilieren lassen. Sie müssen also in erster Linie gut isoliert sein. Zwecks Wegschaffung der sich besonders im Gärkeller in reichlichen Mengen bildenden Kohlensäure und anderer nicht angenehm riechender Gase bedient man sich entweder natürlicher oder künstlicher Ventilation. Bei der Kühlung mit gekühlter Luft besorgt das Einblasen der Kaltluft die Lüfterneuerung; außerdem hat dieses Kühlsystem den Vorzug, daß es den Keller von seiner Feuchtigkeit befreit und Gärbottiche, Lagerfässer, Boden und Wände trocken läßt.

Die Luft im Gärkeller muß rein sein; in nassen, schlecht ventilierten Kellern bilden sich schnell umfangreiche Bakterien- und Schimmelwucherungen, die die Kellerluft verderben. Da das Bier gegen Gerüche sehr empfindlich ist, besonders aber gegen den muffigen Geruch in schlechten, verschimmelten Kellern, so kann es schon in diesem Stadium seines Werdeganges leicht verdorben werden („Kellergeschmack, Hausgeschmack“). Das sicherste ist, alle Ursachen, die zur Verderbnis der Kellerluft führen können, fernzuhalten. Fußboden und Wände müssen leicht zu reinigen sein; ersterer muß zur Entfernung der Hefe- und Würzereste, die leicht in Fäulnis übergehen, täglich gründlich unter Verwendung reichlicher Mengen von Wasser gespült werden. Der Fußboden wird am besten in Asphalt, die Wände werden in glatt gebügeltem Zement angelegt. Die Wände kann man auch mit glatten gebrannten Kacheln auslegen oder mit Emailfarbe streichen. Die Schmutzwässer müssen rasch und vollkommen durch Kanäle abfließen können, die vom Keller durch einen Siphon abgesperrt werden.

Die Gärgefäße. Das gebräuchlichste Gärgefäß ist der Gärbottich aus Eichenholz. Die Größe der hölzernen Gärbottiche schwankt im allgemeinen zwischen 30 und 100 *hl* und darüber. Um ein Eindringen von Organismen und Bier in die Fugen der Bottiche zu vermeiden, bekleidet man sie mit einem Überzug von Lack, Paraffin oder Pech. Bei längerem Gebrauch setzt sich im Innern des Bottichs eine weiße Schicht an, der Bierstein, bestehend aus mineralischer und organischer Substanz; alle Jahre einmal wird dieser Bierstein mit der Ziehklänge entfernt, worauf die Bottiche aufs neue lackiert, paraffiniert oder gepicht werden. Im übrigen wird der Bottich nach jedesmaligem Gebrauch gebürstet und gewaschen. Stoffe alkalischer Natur dürfen zum Reinigen und Desinfizieren der Bottiche nicht verwendet werden, weil diese das Holz schwammig und porös machen und auf diese Weise das Festsetzen von Hefe und anderen Organismen in den Bottichwandungen begünstigen.

Neuerdings fertigt man die Gärbottiche auch aus anderem Material an. Schiefer- und Glasbottiche haben sich nicht eingeführt. Sehr bewährt haben sich die in Amerika zuerst hergestellten und benutzten glasemaillierten Stahlgefäße (Gärtanks); auch benutzt man Gefäße aus Eisenblech, die man innen mit Eisenlack oder Pech überzieht. In England benutzt man vielfach kupferne Gärgefäße. In der allerneuesten Zeit führen sich die Gärgefäße aus Eisenbeton ein, die, da der Zement vom Bier gelöst wird, im Innern mit einer Pech-Paraffinmischung isoliert werden. Schließlich stellt man auch heute schon vielfach Gärbottiche aus Aluminium her, das, so weit die Erfahrungen reichen, nur für den Teil eines Lackschutzes bedarf, der über den Bierspiegel hinausragt.

Früher waren allgemein hölzerne Gärbottiche von 20–35 *hl* Inhalt im Gebrauch; gegen größere Gärgefäße hatte man eine gewisse Abneigung, die aber heute überwunden ist; Gärgefäße bis zu 300 *hl* Inhalt sind keine Seltenheit mehr, und solche bis zu 1000 *hl* Inhalt und mehr sind ebenfalls anzutreffen. Die Vorteile dieser Gefäße sind nicht zu verkennen; sie fassen die Würze eines ganzen Sudes oder auch von mehreren, die sonst auf eine Anzahl kleinerer Bottiche verteilt werden mußte, die Reinigung beansprucht weniger Arbeit, die Bierverluste sind geringer, die Raumausnutzung ist besser und die Anschaffungskosten sind erheblich niedriger; infolge der besseren Raumausnutzung können die Keller erheblich kleiner sein; sie verursachen also weniger Baukosten und auch geringere Kühlkosten.

Die Form und Größe der Gärgefäße ist nach DELBRÜCK von Einfluß auf die Intensität der Gärung. Je höher in gewissen Grenzen der Bottich und damit die von den auf- und niedersteigenden Hefezellen zu durchziehende Schicht des Bieres ist, desto stärker ist die Bewegung. Starke Bewegung während der Gärung bewirkt aber, wie DELBRÜCK 1878 und unmittelbar danach unabhängig von ihm HANSEN zeigen konnte, eine gute Verteilung der Hefe in der gärenden Flüssigkeit, eine schnelle Wanderung der Zellen von Orten, wo die Nähr- und Gärstoffe verzehrt und durch die Umsatzstoffe der Hefe ersetzt sind, zu anderen mit frischer Nahrung und neuem vergärbaren Stoff; sie bewirkt also eine gute Ernährung und infolgedessen eine flotte Vermehrungs- und Gärtätigkeit der Hefe. Durch den Ein-

fluß auf die Ernährung und Vermehrung der Hefe kommt aber weiter auch ein solcher auf den ganzen Charakter der Hefe zustande; denn je stärker die Vermehrung der Hefe, desto größer ist der Gehalt der Hefenernte an jungen, sproßkräftigen Zellen, die eiweißärmer und von mehr staubigem Charakter sind als alte Zellen. Hieraus ergibt sich dann wieder ein Einfluß auf den Vergärungsgrad des Bieres. Starke Bewegung behindert ferner die Entbindung der die Hefe schädigenden Kohlensäure aus der Gärflüssigkeit. Auf alle diese Erscheinungen ist es zurückzuführen, daß die Vergärung des Bieres in großen und hohen Bottichen im allgemeinen eine weitgehendere ist als in niedrigen Bottichen.

Die Form der Bewegung ist in jedem Gärgefäß eine andere, wenn sie sich auch in der Brauerei nicht ohne weiteres zu erkennen gibt. In den Winkeln des Bottichraumes, die an der Seitenwand und dem Boden gebildet werden, ist ohne Frage die Bewegung des Bieres eine andere als in den mehr nach der Mitte des Bottichs zu liegenden Schichten. Das Bier in diesen Winkeln wird nur in beschränktem Maße an der Hauptbewegung teilnehmen. Hiernach ist es möglich, daß auch bei gleich großen und hohen Bottichen kleine Formunterschiede einen Einfluß auf die Vergärung haben können. Das Ideal eines Gärbottichs wäre demnach ein solcher in Halbkugelform, da hierin alle Teile des Bieres in gleicher Weise an der Bewegung teilnehmen können.

Die hölzernen Gärbottiche stehen aus Gründen der Reinlichkeit auf eisernen Trägern, die auf eisernen Füßen ruhen. Zwischen den Bottichen läuft eine eiserne Galerie, von der aus die Gefäße leicht bedient werden können. Die Bottiche haben eine Öffnung seitlich vorne zum Ablassen des vergorenen Bieres nach dem Lagerkeller und eine Öffnung vorne am Boden zum Ablassen der Hefe. Diese Öffnungen werden mit Messingventilen verschlossen. Sie verhüten Bierverluste beim Anstecken und sind leicht zu reinigen. Mit den Gärbottichen in Verbindung steht eine kupferne Bierleitung, durch die das Bier aus dem Gärkeller in den Lagerkeller abgelassen wird.

In Verbindung mit dem Gärkeller steht der Raum für die Behandlung der Samenhefe. Die vom Bottich nach dem Ablassen des gegorenen Bieres („Schlauchen“ des Bieres, weil es früher allgemein, auch jetzt noch vielfach durch Gummischläuche abgelassen wurde) gewonnene Kernhefe (die mittlere Schicht) wird zunächst zur Befreiung von den groben Verunreinigungen (Harz, Eiweiß) durch ein feines Haarsieb abgeseiht, dann in flachen Wannen (Zeugwannen) aus Holz (lackiert) oder emailliertem Eisenblech oder Aluminium mit Wasser gründlich gewaschen. Die Waschwasser werden öfter abgelassen. Das Wasser muß rein und kalt sein, ev. muß es filtriert oder sterilisiert werden. Die Hefe wird dann, unter Wasser stehend, bis zur Verwendung aufbewahrt. Auch reinigt man die Hefe in besonderen Apparaten durch Schlämmen. Durch das öftere Waschen oder Schlämmen wird die Hefe nicht nur von mechanischen Verunreinigungen befreit, sondern auch von Bakterien, wilden und toten Hefezellen, die leichter sind als die normale Bierhefe. Während des Stehens der Hefe unter Wasser kühlt man dieses durch eingesetzte Eisschwimmer oder durch eingetauchte kleinere Kühlrohre, durch die man gekühltes Süßwasser fließen läßt. Unter warmem Wasser aufbewahrt, würde die Hefe an Gärkraft verlieren. Nach LANGE (Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin 1901 und 1902) wächst in kalter gelagerter Hefe der Zymasegehalt und damit die Gärkraft, in warm gelagerter nimmt der Zymasegehalt ab.

Die Vermehrung der Hefe bei der Hauptgärung. Die Menge der nach vollendeter Gärung geernteten Hefe wechselt nach den Verhältnissen, insbesondere nach der Zusammensetzung der Würze, dem Grad der Lüftung, der Bewegung und der Höhe des Vergärungsgrades. Die Menge der Aussaathefe ist bei den in der Praxis gebräuchlichen Hefegaben so gut wie ohne Einfluß auf die Hefenernte. Die Gärtemperatur beeinflusst wohl die Geschwindigkeit der Zellneubildung, aber nicht die Größe der Hefenernte. Nach MOHR (*W. Brauerei*, 1886, 210) und SCHÖNFELD (ebenda, 1896, 421) vermehrt sich die Hefe nur in den ersten Tagen der Gärung; später, wenn Sauerstoffmangel eintritt und Alkohol und Kohlensäure in größerer Menge gebildet werden, tritt das Wachstum der Hefe hinter der Gärstätigkeit zurück. Bezüglich des Einflusses der Hefenaussaat auf die Hefenvermehrung hat SCHÖNFELD (l. c.) den Satz aufgestellt, daß, ob viel oder wenig Hefe ausgesät wurde, die Hefenvermehrung einer absoluten Höchstzahl in der Volumeneinheit zustrebe, die dann erreicht wird, wenn alle Bedingungen für gutes Wachstum vorhanden sind. Je geringer die Aussaat, umso größer der Vermehrungskoeffizient und umgekehrt. Zu demselben Ergebnis kamen ADRIAN J. BROWN (*W. Brauerei* 1890, 355) und v. HEST mit obergäriger Hefe (ebenda, 1904, 1).

Die von der ORANJEBOOM-BRAUEREI in Rotterdam veröffentlichten (*Z. ges. Brauw.* 1897) Gärversuche ergaben, daß bei Hefengaben von 33, 50 und 75 kg auf 100 hl Würze die Vergärung unter sonst genau gleichgehaltenen Umständen direkt proportional der Menge Anstellhefe war. Die Menge der zugewachsenen Hefe am Ende der Hauptgärung stand in direktem Verhältnis zur Menge der gebotenen gesamten Nahrung (einschließlich Sauerstoff) und war von der Hefengabe unabhängig. Die Samenhefe vermehrte sich in der ersten Periode der Gärung um das Fünffache, Dreifache und Doppelte und setzte in allen 3 Fällen mit oder ohne Mitrechnung des Nachwuchses etwa das Sechzigfache ihrer Trockensubstanz an Maltose um. In der zweiten Periode der Gärung ging die Zersetzung des Zuckers weiter, bis dieser nahezu ganz verbraucht war. Beide Vorgänge wurden durch höhere Temperatur und die Hefenvermehrung durch Lüftung beschleunigt. Nach BROWN übt große Hefengabe einen hemmenden Einfluß auf die Vermehrung aus und kann diese ganz verhindern. Die individuelle Leistung der Hefenzellen ist zu Beginn der Gärung am stärksten, da später die Tochterzellen mitwirken, die anfänglich keine große Gärwirkung besitzen.

Im Durchschnitt beträgt die Hefenernte das 4–5fache der Aussaat, bei schlechter Vermehrung weniger (das 2–3fache), bei starker Vermehrung mehr (das 5–6fache). Die Zahl der Hefezellen nach Beendigung des Wachstums pro Volumeneinheit (0,0005 ccm) Bier kann etwa auf 24–30 im Mittel angenommen werden; als Maximum dürfte ungefähr die Zahl 40, als Minimum 16 angenommen werden.

Für die Hefenvermehrung gelten nach DELBRÜCK-A. BROWN folgende allgemeine Grundsätze: Unter gleichartigen Vegetationsverhältnissen, d. h. bei gleichmäßiger ruhiger Bewegung ist in der gleichen Menge Flüssigkeit immer die gleiche Menge an Hefe am Ende der Gärung vorhanden, unabhängig von der gegebenen Aussaatmenge. Bei geringerer Aussaatmenge findet eine stärkere, bei größerer Aussaatmenge eine geringere Neubildung von Zellen statt. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Zellen gegenseitig durch die von ihnen erzeugten Ausscheidungsstoffe eine störende Wirkung ausüben. Hemmend wirken vor allem Alkohol und Kohlensäure, ersterer weniger als letztere. Die einzelnen Heferassen sind verschieden empfindlich gegen Alkohol und Kohlensäure. Die Vermehrung wird im allgemeinen durch die Gegenwart von 4 Gew.-% Alkohol aufgehoben, der aber bei dem Wachstum der Hefe im Gärbottich nicht annähernd erreicht wird, wenn die Hefe ihr Wachstum einstellt; vielmehr hört die Vermehrung auf, sobald 3–4% Extrakt vergoren sind, entsprechend einer Alkoholerzeugung von 1,5–2%. Begünstigend auf die Vermehrung wirkt Zuführung von Luft, Bewegung und Entfernung der Kohlensäure. Die Bewegung wirkt besonders dadurch, daß die Hefe von ihrem Standort aus den in ihrer unmittelbaren Umgebung befindlichen Ausscheidungsstoffen herausgenommen und an neue Nahrungsstellen befördert wird. Ein zu geringes Aussaatquantum hat eine geringere Vermehrung zur Folge, weil die Bewegung am Anfang der Gärung wegen Mangels an Kohlensäureentwicklung fehlt. Ein kontinuierliches Gärverfahren mit „Drauffassen“ und „Herführen“ gibt stärkste Vermehrung. Das Wachstum der Hefe im Gärbottich vollzieht sich in den ersten Tagen der Gärung, erreicht seinen Höhepunkt mit der Bildung der hohen Kräusen und ist als beendet anzusehen, sobald die Kräusen zurückfallen und die Klumpenbildung bei der Hefe eintritt.

In der Versuchs- und Lehrbrauerei in Berlin sind von SCHÖNFELD über den Einfluß der Aussaatmenge und der Vergärung auf das Hefenwachstum folgende zahlenmäßige Beziehungen festgestellt worden:

I. Beziehungen zwischen Aussaatmenge und Hefenernte.

Aussaat: Zellenzahl beim Anstellen in der Volumeneinheit (0,0005 ccm)	Ernte. Zellenzahl	Zahl der von einer Zelle neugebildeten Zellen	Verhältnis von Aussaat zur Ernte
9,6	27,5	2,0	1 : 3,0
8,8	25,0	2,0	1 : 3,0
7,9	20,0	1,5	1 : 2,5
7,3	26,0	2,6	1 : 3,6
6,5	26,6	3,0	1 : 4,0
4,1	24,7	5,0	1 : 6,0

Bei steigender Aussaat tritt also geringere Vermehrung ein. Desgleichen führt starke Hefengabe in der Praxis allmählich zu geringerer Vermehrung, die auch wärmere Gärführung nicht zu heben vermag, während geringere Aussaat trotz kälterer Gärführung die Vermehrungsfähigkeit der Hefe bei den aufeinanderfolgenden Führungen auf der Höhe hält.

Warme Gärführung (6–11°); starke Hefengabe. Aussaat jedesmal 0,82 l per hl; Zellenzahl 10			Kalte Gärführung (5–9°); geringe Aussaat, 0,47 l per hl Würze; Zellenzahl 5,2			II. Beziehung zwischen Hefenwachstum und Extraktvergärung			
	Ernte Zellenzahl	Verhältnis von Aussaat zur Ernte		Hefenernte Zellenzahl	Verhältnis von Aussaat zur Ernte	Aussaat: Zellenzahl beim Anstellen	Vermehrung		Scheinbar vergorene Extraktprocente
							nach Tagen	bis auf Zellen	
I. Gärung	36,0	1 : 3,6	I. Gärung	28,0	1 : 5,4	7,8	3	20,8	2,15
II. "	31,0	1 : 3,1	II. "	28,7	1 : 5,5		4	21,6	3,40
III. "	25,0	1 : 2,5	III. "	23,5	1 : 4,5		5	22,1	5,00
IV. "	24,5	1 : 2,5	IV. "	26,0	1 : 5,0	7,3	3	24,0	2,95
V. "							4	26,0	4,8
(sehr stark gelüftet)	42,0	1 : 4,2					5	17,8	–
VI. Gärung	36,0	1 : 3				6,7	3	22,9	2,62
VII. "	30,0	1 : 2,5					4	–	–
VIII. "	25,0						5	24,9	4,05
						6,4	3	23,6	3,00
							4	26,6	4,65
							5	23,0	–

Das Anstellen der Würze mit Hefe (das „Zeuggeben“) und die Gärführung. Vom Kühlapparat gelangt die Würze in den Anstellbottich, der das ganze Gebräu faßt. Hier wird sie mit Hefe versetzt (angestellt). Man entnimmt die dick-

breiige Samenhefe entweder von der Zeugwaschwanne nach Abgießen des darüberstehenden Wassers oder direkt vom Gärbottich mittels eines geeichten Hefelöffels, gibt sie in ein 25–30 l fassendes, zu einem Drittel mit gekühlter Würze gefülltes Gefäß („Zeugschaffel“), rührt tüchtig durch und gießt den Inhalt des Gefäßes zwecks weiterer Zerteilung und Lüftung der Hefe in ein zweites, dann wieder in das erste zurück und wiederholt dies einige Male („Aufziehen“). Dann wird die schaumige Masse der Würze auf dem Anstellbottich zugesetzt und diese mit der Krücke, mit dem Schöpffaß oder auch durch Einleiten von Luft gründlich gemischt. Dieses „Aufziehen“ wird im Laufe der nächsten 24 Stunden noch einige Male wiederholt.

Oft stellt man nicht jedes Gebräu in dieser Weise an, sondern man füllt die Anstellbottiche nur zur Hälfte mit Würze, stellt sie mit der doppelten Hefenmenge an und gibt am nächsten Tag, wenn diese Würze bereits in Gärung gekommen („angekommen“) ist, die gleiche Menge frischer, gekühlter Würze hinzu. Man nennt das „Drauflassen“. Das „Drauflassen“ erspart nicht nur die Arbeit des Anstellens, sondern hat auch eine stärkere Hefenvermehrung und schnellere und höhere Vergärung zur Folge.

Bezüglich der Anstelltemperatur und Temperaturführung während der Gärung hält man sich bei der Untergärung im allgemeinen in sehr engen Grenzen. Schwankungen in der Temperaturführung sucht man möglichst zu vermeiden. Man hält bestimmte Anstelltemperaturen, deren Höhe bei den einzelnen Brauereien verschieden ist, fest; das gleiche gilt auch von den Höchsttemperaturen, die während der Gärführung erreicht werden. Mit niedriger Anstelltemperatur beginnend, erwärmt sich die gärende Würze mit fortschreitendem Hefenwachstum und zunehmender Gärtätigkeit mehr und mehr und erreicht mit dem Hochkräusenstadium das Temperaturmaximum, das 1–2 Tage gehalten wird, ehe mit der Zurückkühlung begonnen wird. Wird mit der Kühlung zu früh eingesetzt und die Temperatur zu schnell heruntergedrückt, so greift man damit zu gewaltsam in die Entwicklung der Hefe ein. Die Folge davon ist schnelles Einfallen der Schaumdecke („Kräusen“), erneutes Einsetzen lebhafterer Gärung bei Unterbrechung der Kühlung und „Nachschieben der Decke“ (neue Schaumbildung) und ev. auch Auftreten von Blasen („Blasengärung“).

Die Temperaturen bei der Untergärung liegen im allgemeinen zwischen 5 und 12°. Obgleich es sich bei der Gärführung der Untergärung nur um eine sehr enge Spannung zwischen den unteren und oberen Temperaturgrenzen handelt, so macht man in der Praxis doch noch schärfere Unterschiede. Man unterscheidet „kalte“ und „warme“ Gärführung, erstere etwa zwischen 5 und 8°, letztere zwischen 10 und 12°. Anstatt der ansteigenden Gärung bedient man sich auch hin und wieder der fallenden Gärung, d. h. der Gärung mit fallenden Temperaturen. Die Gärung wird hierbei von der hohen Anstelltemperatur Tag für Tag allmählich künstlich heruntergekühlt. Als Vorteil dieser Gärführung ist anzusehen, daß infolge der wärmeren Anstelltemperatur die Hefe sofort in ein energisches Wachstum kommt und die gärende Würze sich gegen Infektionskeime weit besser schützen kann als umgekehrt, wenn die Würze bei sehr kalten Temperaturen mit der Hefe zur Anstellung kommt. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Gärleistung der Hefe in doppelter Weise gefördert, indem einmal die Zymasetätigkeit der einzelnen Zellen erhöht und weiter ihre Sproßtätigkeit gesteigert wird, so daß die Zahl der Arbeitskräfte eine größere ist als bei kühleren Temperaturen. Bei nicht geeigneter Temperatur – zu hoch oder zu niedrig – wird zuerst die Sproßtätigkeit der Hefe gehemmt, dann erst die Gärtätigkeit. Die schädigende Wirkung zu hoher Temperatur beruht nach DELBRÜCK zunächst darin, daß die Peptase stärker wird und erst die Zymase, dann das Protoplasma zerstört und auflöst. Bei weiter steigender Temperatur gerinnt das Plasma.

Durch die warme Gärführung ist man im stande, vorhandene Infektion bei gleichzeitiger Zuhilfenahme des Hefeschlammens und Grünschlauchens wieder zu beseitigen. MUNSCH (W. Brauerei 1898, 598) gelang die vollständige Entfernung der wilden Hefe aus einer Kulturhefe durch Benutzung des Hefenbodensatzes zum Anstellen, mit Hilfe kräftigen Schlammens der Anstellhefe und Grünschlauchens mit viel Hefe im Bier beim Schlauchen nach mehrmaliger Führung (natürliche Reinzucht).

Die kalte Gärführung hat leicht Infektion durch wilde Hefen zur Folge, weil diese weit widerstandsfähiger gegen kalte Temperaturen sind als Kulturhefen. Aus einem Gemisch von wilder Hefe und Kulturhefe gelingt es bei kalter Gärung nicht, die wilde Hefe zu beseitigen, vielmehr nimmt die wilde Hefe zu, wenn auch zur Fortpflanzung nur die Bodenhefe benutzt wird.

Die Gärtemperaturen sind für verschiedene Biertypen verschieden; bei den Bieren vom Pilsener Typus beträgt die Höchsttemperatur 7½–9°, bei „Wiener“ Bieren 9–9½°, bei „Münchener“ Bieren 10–10½°. Hohe Gärtemperaturen vermeidet man gern mit Rücksicht auf den Geschmack des Bieres; auch entwickeln sich bei höheren Gärtemperaturen die Bakterien reichlicher. Je wärmer die Gärtemperatur, desto schneller die Hefenvermehrung, desto rascher setzt die Gärung ein, desto intensiver verläuft sie und desto früher ist sie beendet. Zu warme Gärführung hat aber neben anderen Mängeln auch noch den Nachteil, daß das Flockenbildungsvermögen der Hefe vermindert wird, die Hefe noch viel lockerer zur Ablagerung kommt und die Klärung des Bieres verzögert wird. Das lockere Liegen der Hefe bedingt aber Schwierigkeiten beim Sortieren der Samenhefe und hat außerdem größere Bierverluste zur Folge. Die Gärtemperatur ist von Einfluß auf die Art der sich bildenden Hefeumsatzstoffe (Geschmacks- und Geruchsstoffe), die auch in kleineren Mengen bereits auf der Zunge zum Ausdruck kommen. Bei dunklen Bieren, die an sich schon reicher sind an ausgesprochenen Geschmacks- und Geruchsstoffen (Wohlgeschmack, Aroma), machen sich die Stoffwechselprodukte der Hefe nicht so fühlbar wie bei hellen Bieren. Darum ist bei der Herstellung Münchener

Biere höhere Gärtemperatur gestattet und üblich als bei Erzeugung heller Biere. Sicher spielt auch hier die Zusammensetzung der Würze, beeinflusst durch die Gerste, die Mälzungsart, das Maischverfahren, eine wichtige Rolle und verhalten sich auch die einzelnen Kulturheferassen hierin verschieden. Es lassen sich also über die einzuhaltenden Gärtemperaturen keine allgemeinen Vorschriften geben.

Sehr kalte Gärung ist ungünstig für die Klärfähigkeit und die Haltbarkeit des Bieres auf Transportgebinde und Flasche, ebenso auch für die Güte der Hefenernte, die als Samenhefe dienen soll. In Brauereien, die sehr kalt gären, ist der Hefenwechsel an der Tagesordnung. Das war früher besonders in böhmischen Brauereien der Fall.

Über die Menge der zu gebenden Anstellhefe lassen sich ebenfalls keine festen Regeln aufstellen. Im Mittel werden 0,5 l dickbreiige Hefe per hl gegeben. Unter 0,35 und über 0,8–0,9 l soll man nicht gehen. Bei einer Anfanggabe von 0,4–0,5 l auf 1 hl Würze enthält diese etwa 4–6 Zellen in der Volumeneinheit (0,0005 ccm).

Die Menge der Anstellhefe ist umso höher zu bemessen, je stärker die Würze ist, je kleiner die Gärbottiche sind und je kälter man die Würze anstellt. Höhere Hefengabe bedingt unter sonst gleichen Verhältnissen einen rascheren Gärverlauf. Je geringer die Hefengabe ist, desto langsamer wird die Gärung eingeleitet und desto leichter können sich schädliche Organismen in der Würze vermehren. VAN HEST (*Z. ges. Brauw.* 1904, 633) ist der Ansicht, daß für die Bekämpfung der Bakterien nicht die Zahl, sondern vielmehr die Lebenskraft der einzelnen Hefenindividuen maßgebend sei. Geht man mit der Hefenaussaat zu weit, so tritt bald Nahrungsmangel ein, infolgedessen wird schlechte Hefennachkommenschaft gebildet, die die Feinde nur schlecht bekämpfen kann.

Gegen allzu große Hefengabe spricht der Umstand, daß die Vermehrung der Hefe nicht mehr in normalen Verhältnissen vor sich geht, die Hefenernte zu reich an alten, gärschwachen und zu arm an jungen, gärkräftigen Hefenzellen wird. Damit steht auch wohl im engsten Zusammenhang der ungünstige Einfluß, den eine zu hohe Hefengabe auf den Geschmack des Bieres ausübt. Die alten Hefenzellen geben andere Stoffwechselprodukte an das Bier ab als die flott gärenden jungen Zellen; erstere sterben auch in reichlichem Maße im Bier ab, verfallen der Autodigestion und geben die Selbstverdauungsprodukte an das Bier ab, dessen Geschmack dadurch verschlechtert wird.

Sehr interessant sind die Ergebnisse und die Schlußfolgerungen, die A. REICHARD und A. RIEHL (*Z. ges. Brauw.* 1897, 4) aus ihren Versuchen über die Einwirkung der Hefengabe auf das Bier gezogen haben. Die Biere mit starker Hefengabe (75 kg pro hl Würze) waren herbschmeckend, die mit der schwächsten Hefengabe (33 kg auf 100 hl Würze) schmeckten am feinsten. Die Biere aus stärkerer Hefengabe waren nicht haltbarer als die bei schwächerer Hefengabe erzielten, dagegen war eine Steigerung des Stickstoffgehalts des Bieres bei erhöhter Hefengabe eingetreten. Der Geschmack des Bieres, sagen die Verfasser, steht im Zusammenhang mit dem Grade der Ausscheidung von Glutinkörperchen und sonstigen eiweißartigen Substanzen, sowie von Hopfenharz – eine Ansicht, die im Lichte der neuesten Forschungen von ganz besonderer Bedeutung ist. Diese Ausscheidung, erklären die Verfasser weiter, erfolgt durch die Kälte und den Gärprozeß. Bei wenig Hefe erfolgt die Vermehrung der Hefe und die Entnahme von Stickstoff aus der Würze langsamer und länger andauernd. Wird viel Hefe gegeben, so hält die Entfernung der Ausscheidungen nicht gleichen Schritt mit der Gärtätigkeit, sondern wird von dieser überholt, daher unvollständige Entfernung der den Geschmack und die Klärung des Bieres beeinflussenden Substanzen. Verzögerung der Gärung sei für den Geschmack des Bieres nützlich, doch meinen diese Forscher, man solle diese nicht durch Kälte, sondern durch geringere Hefengabe zu bewerkstelligen versuchen.

Man könnte den Versuchsergebnissen der Verfasser im Einklang mit neueren Forschungen von A. BROWN, SÖRENSEN, WINDISCH u. a. auch folgende Deutung zu geben berechtigt sein: Geringere Hefengabe hat ein stärkeres Hefenwachstum und demgemäß einen stärkeren Verbrauch an Stickstoffsubstanzen durch die wachsende Hefe. Die Hefenvermehrung und die damit verbundene Zersetzung der Stickstoffverbindungen, die der Hefe zur Ernährung dienen, geht aber Hand in Hand mit einer Bildung organischer Säuren; die Acidität des Bieres wird erhöht und damit das Koagulationsvermögen der Glutinkörperchen, die die Träger der schlechten Geschmacksstoffe sind und auf diese Weise in reichlicher Menge aus dem Bier ausgeschieden werden, was in letzter Instanz auf eine Verfeinerung des Biergeschmackes hinausläuft.

Daß die Säurebildung bei der Gärung weniger eine Folge der Gärung, also des Zuckerzerfalles ist, sondern, wie vorstehend angenommen, mehr eine Folge der Zersetzung der Aminverbindungen der Würzen, ist zwar eine noch offene Frage, die experimentell noch zu klären wäre. Doch hat sie viel Wahrscheinlichkeit für sich, denn die Hefengabe hat auf den Vergärungsgrad, also auf die Menge des zersetzten Zuckers, so gut wie gar keinen Einfluß (THAUSING, *Allg. Zeitschr. für Bierbr. u. Malzfabr.* 1884, 497; W. SCHULZE, *Der bayrische Bierbrauer* 1876, 3; REICHARD und RIEHL, l. c.; W. WINDISCH, *W. Brauerei* 1889, 761), wohl aber auf die Stickstoffentnahme, oder auf die Zersetzung der assimilierbaren Stickstoffverbindungen, deren Zersetzung die Bildung z. T. von Säuren, z. T. von höheren Alkoholen im Gefolge hat. Wie weit hierbei die Frage der Esterbildung aus den gebildeten Säuren und Alkoholen eine Rolle für den Geschmack des Bieres spielt, sei nur angedeutet.

Die Würze während der Hauptgärung: Gärungsstadien. Während des Verlaufes der Untergärung lassen sich vier Gärstadien unterscheiden:

1. Stadium. Nach 12–20 Stunden zeigen sich auf der glatten, ruhigen, „schwarzen“ Oberfläche der Würze des Gärgefäßes kleine, weiße Bläschen, die an Zahl immer zunehmen und die Würze in Form eines dichten weißen Rahmes bedecken: die Würze „rahmt“ oder die Gärung „kommt an“. Die Hefe fängt an zu wachsen und zu gären, die bei der Gärung entstehenden Kohlensäure-

bläschen, die von der bereits mit Kohlensäure angereicherten Würze nicht mehr absorbiert werden steigen in Form kleiner Bläschen nach oben.

2. Stadium. Am Bottichrand bildet sich ein erhöhter Schaumkranz, der sich nach der Mitte des Gärgefäßes zu verschiebt (das „Wegschieben“). Der Schaum wird dichter und nimmt eine fettige, zackige, gekräuselte Beschaffenheit an: Die Gärung ist in das Stadium der „niederen Kräusen“ getreten. Die Schaumdecke ist jetzt nicht mehr rein weiß, sondern zeigt schmutzigbraune Stellen, herührend von ausgeschiedenem Hopfenharz, das die Kohlensäurebläschen mit nach oben genommen haben. Der Schaum ist intensiv bitter und klebrig. Die Temperatur der gärenden Flüssigkeit steigt bereits merklich.

3. Stadium. Die „Kräusen“ werden infolge der intensiveren Gärung und Kohlensäureentwicklung immer höher und lockerer: das Stadium der „Hochkräusen“. Die Hefenvermehrung ist ihrem Abschluß nahe. Die braunen Harz-Eiweißausscheidungen werden immer reichlicher. Kompakte und hohe Kräusen von fettigem Aussehen sind ein Zeichen einer guten und kräftigen Gärung und vom Brauer deswegen gern gesehen. Die Temperatur der Gärflüssigkeit hat ihren Höhepunkt erreicht. Sie ist jetzt von der Anstelltemperatur von $5-6^{\circ}$ auf $9-10^{\circ}$ gestiegen. Die Vergärung des Extraktes geht jetzt flott vonstatten. Wenn im Stadium der niederen Kräusen nur $0,3-0,5\%$ am Saccharometer vergoren sind, vergären im Stadium der Hochkräusen täglich $1-1,5\%$ am Saccharometer.

4. Stadium. Die Kräusen färben sich dunkel und fallen zusammen („zurück“), die Gärung wird erheblich schwächer („geht zurück“), die Temperatur des Bieres fällt; die Hefe ballt sich zu Klümpchen zusammen, das Bier klärt sich, zwischen dem relativ klaren Bier schwimmen die geklumpten Hefe-

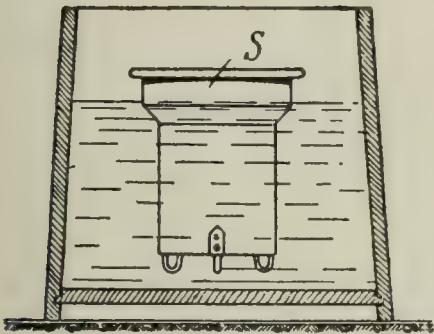


Abb. 237. Gärbottichschwimmer für Natureiskühlung nach Brauereilexikon.

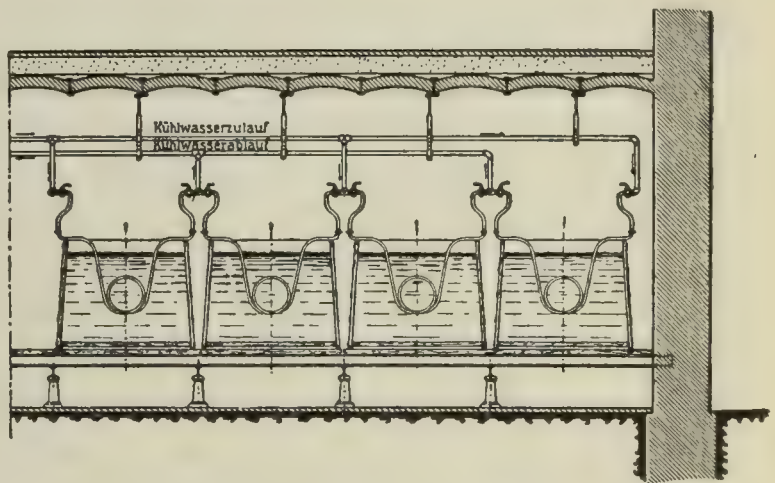


Abb. 238. Schlangenförmiger Gärbottichkühler nach Brauereilexikon.

teilchen herum; das Bier hat „Bruch“. Es ist „schlauchreif“, d. h. fertig zum Ablassen in den Lagerkeller. An Stelle der Kräusen liegt auf der Oberfläche des Bieres eine schmutzigbraune Decke, bestehend aus Harz, Eiweiß und Gerbstoffeiweiß, vermischt mit Bierextrakt und Hefezellen.

Die Regulierung der Temperatur geschieht entweder durch Halten des Gärkellers auf entsprechend niedrigen Temperaturen, die die Temperatur der Gärflüssigkeit innerhalb der gesteckten Grenzen regulieren, oder durch Einsetzen von Schwimmern (Abb. 237), die mit Eis gefüllt („gefüttert“) werden, oder mit Taschen- oder Röhrenkühlern (Abb. 238), durch die künstlich gekühltes Wasser fließt. Der Zeitpunkt, zu dem die Kühlung der gärenden Würze zu beginnen hat, muß richtig gewählt werden; vor allem ist ein zu plötzliches Abschrecken und Herunterkühlen zu vermeiden, weil dies für den Auftrieb der Hefe nachteilig wäre. Man setzt zweckmäßig nicht mit der Kühlung ein, wenn die Temperatur der gärenden Würze ihren Höhepunkt erreicht hat, sondern kühlt bereits vorsichtig bei der ansteigenden Gärung und beugt dadurch einer zu hohen Temperatursteigerung vor.

Normale und unnormale Erscheinungen bei der Hauptgärung. Die Gärung soll nach dem Anstellen mit Hefe („Zeuggeben“) alsbald kräftig „ankommen“, die Kräusenbildung soll bald einsetzen: Das deutet auf gärkräftige Hefe, genügende Hefengabe. Die Kräusen sollen dicht und geschlossen sein. Kahle Stellen treten manchmal bei zu kalter Gärführung auf. Die hohen Kräusen sollen hoch steigen und dauerhaft sein, dabei ein fettiges Aussehen haben. Das deutet auf Hefe mit hohem Gärvermögen. Niedrige unschöne Kräusen können ihre Ursache in der Beschaffenheit der Hefe, der Qualität des Hopfens, der Zusammensetzung der Würze und ungeeigneter Temperatur der Würze haben. Die Kräusen sollen, wenn der Höhepunkt der Gärung vorüber ist, zu einer starken kompakten, braunen Harzdecke zusammenfallen, die die ganze Bieroberfläche bedeckt. Schwache Hopfengabe, Verwendung schlechten Hopfens, überlöstes und zu hoch gedarrtes Malz, manche Hefen, schlechte Ventilation des Gärkellers oder zu warme Gärführung erzeugen schwache Decken, die oft ganz durchfallen, das Bier nachbittern und die Bodenhefe verunreinigen.

Auch die sog. „Blasengärung“ hat schlechte Decken zur Folge. Diese besteht darin, daß gewöhnlich zur Zeit des Zurückfallens der hohen Kräusen (des „Durchbruchs“) sich auf der Decke mehr oder weniger große Blasen zeigen, die bald wieder verschwinden. Die Ursachen der Blasengärung können sein: Schlechte Ventilation des Gärkellers, Verwendung überdarrten Malzes, Verwendung von viel Farbmaltz, Verwendung zu jungen oder fehlerhaften Malzes, mangelhafte Sudhausarbeit, zu hohe Gärtemperatur, schlechter Hopfen, zu großer Trubgehalt der Würze, Eigenart der Hefe. Die Blasengärung braucht nicht immer schlechte Folgen zu haben; doch muß bei ihrem Auftreten dem Betrieb verdoppelte Aufmerksamkeit geschenkt werden.

REICHARD (Z. ges. Brauw. 1892, 215, 342, 381) hat wertvolle Untersuchungen über die Blasengärung angestellt. Harmlos nennt er die Blasengärung, wenn die Ursache zu rasche Kohlensäureentwicklung infolge zu starker Hefengabe, eines Übermaßes von Trub in der Würze oder einer besonderen Eigenart der Hefe ist. Bedingt harmlos ist aber die Blasengärung, wenn die zu rasche Entwicklung der Kohlensäure von zu geringem Gehalt des Bieres an zähen Bestandteilen wie Gummi, Albumosen u. s. w. herrührt. Die dann an dem Bier beobachteten Fehler sind geringe Vollmundigkeit und schlechte Schaumhaltigkeit. Als Symptome krankhafter Zustände nennt er: Übermaß an Glutin und Mindermaß wirksamer Hopfenbestandteile. Die Folgen sind schlechte Kräusenbildung, mangelhafte Vergärung, Glutintrübung und schlechte Schaumhaltigkeit. Auch unvollständige Verzuckerung der Würze kann die Ursache der Blasengärung sein. Hier sind die Folgen Trübung des Bieres („Kleistertrübung“), Anfälligkeit gegen Bakterien, besonders Sarcinen. Auch aerobe Bakterien verursachen Blasengärung; die Folgen sind Bakterientrübung und baldiges Verderben des Bieres.

Eine manchmal beobachtete unnormale Gärungserscheinung ist das sog. „Nachschieben“. Die Ursache ist auf erneutes, verstärktes Einsetzen der Gärung nach dem Zurückfallen der Kräusen am Ende der Hauptgärung zurückzuführen. Das Nachschieben äußert sich in der Bildung von weißen Schaumwulsten resp. Ringen, die meistens vom Bottichrand, manchmal auch von einzelnen Teilen desselben oder vom Kühler oder Spundstab etc. ihren Ausgang nehmen. Es wird oft bei zu schneller und nicht kontinuierlicher Kühlung, namentlich wenn schon mit der Kühlung vor der Beendigung der Hefenentwicklung und vor der Erreichung der Höchsttemperatur begonnen wird, und bei ungleicher Wärme- resp. Kältewirkung seitens der Außenluft auf die Bottichwandungen, sowie bei Bottichen, die lange außer Betrieb waren oder unebene schadhafte Stellen aufweisen, beobachtet. Für das Wiederauftreten der Gärung können maßgebend sein: vorzeitiges Festsetzen von größeren Teilen noch nicht ausgereifter Hefe an unebenen oder hervorstehenden Stellen, stärkere Entbindung von Kohlensäure an rauen, schadhafte Stellen, zu starker Eingriff in den natürlichen Entwicklungs- resp. Abschwächungsvorgang der Gärung durch starke Kühlung mittels Schwimmer oder Kühler, die vorübergehend zu teilweisem Stillstand der Gärung führt, wo aber sofort eine Wiederbelebung beginnt, sobald die Kühlung ausgeschaltet wird oder auf irgend eine Weise lokale Erwärmung stattfindet.

Sehr selten beobachtet man einen Auftrieb der Hefe bei der Untergärung; er tritt bei sehr warm behandelten Stellhefen und bei Einführung von Reinzuchthefen aus den Reinzuchtapparaten auf; er kann aber nach wenigen, entsprechend behandelten Führungen wieder beseitigt werden. Zurückzuführen ist eine solche Auftriebsbildung auf besondere Anlagen bei einzelnen Hefen und auf ihre Ausbildung durch bestimmte Behandlung und Zuchtungsmaßnahmen, z. B. durch kurze Einwirkung von warmem Wasser auf Stellhefe oder durch Einwirkung von hoher Temperatur auf die Hefe bei der Herführung in Reinzuchtapparaten u. s. w.

Eine interessante und noch wenig aufgeklärte unnormale Gärungserscheinung ist die „tote oder stillstehende Gärung“. Sie kann plötzlich vereinzelt auftreten und ebenso schnell wieder verschwinden, sie kann aber auch zu einer immer wiederkehrenden, bisweilen chronischen Plage der Brauereien werden. Ihr Wesen besteht darin, daß die Kräusen niedrig bleiben und die Gärung sich ungewöhnlich langsam vollzieht, unter Umständen vorzeitig zum Stillstand kommt, obwohl die Hefe fein verteilt im Bier schwebt, keinen Bruch bildet, sich nicht absetzt bzw. nicht auftreibt, d. h. obwohl gerade solche Umstände zusammentreffen, die der Hefe, soweit es auf mechanische Verhältnisse ankommt, eine starke Gärwirkung ermöglichen. Die Ursachen der stillstehenden Gärung kennt man noch nicht; jedenfalls läßt sich sagen, daß sie durch verschiedene Umstände hervorgerufen werden kann, denn nur dadurch ist es zu erklären, daß die Gegenmittel, die der eine mit gutem Erfolg anwendet, beim andern nicht anschlagen wollen. Ganz allgemein kann man annehmen, daß die Ursachen zu suchen sind in unnormaler Zusammensetzung der Würze, die auf die darin wachsende Hefe einwirkt und ihr eine unnormale Beschaffenheit gibt. Die Gegenmaßregeln, die ergriffen werden im Falle, daß ein Hefenwechsel nicht von Erfolg begleitet ist, bezwecken teils chemische, teils mechanische Wirkungen: Wechsel des Malzes, Veränderungen des Maischverfahrens, Vorbehandlung des Brauwassers. Unter Umständen ist die stillstehende Gärung auch auf eigenartige Trubbildung in der Würze zurückzuführen, die durch rasche Abkühlung (Abschreckung) bei mangelhafter Lüftung herbeigeführt wird. Der fein verteilte Trub hüllt die Hefe derartig ein, daß sie nicht zur vollen Entfaltung ihrer Kräfte kommt. Einen förderlichen Einfluß auf mechanischem Wege bildet kräftiges Aufziehen, Lüften mit Preßluft und endlich das Umpumpen des „stillstehenden“ Bottichbieres in einen neuen Bottich. Die Hefe wird dabei kräftig aufgewirbelt und geht unter Umständen infolge der verbesserten Ernährungs- und Luftverhältnisse zu intensiverer Gärtätigkeit über. Häufig wird die mechanische Wirkung obiger Maßregeln durch Zusatz frischer kräftiger Hefe zum Bier verstärkt. Sehr beliebt und häufig von gutem Erfolg begleitet ist der Zusatz von Malzmehl zum Bottichbier zur Verbesserung der Gärung. Man glaubte, daß sein Einfluß so zu erklären sei, daß die festen Bestandteile des Mehles Kohlensäure entbindend und daher bewegungsfördernd wirken (mechanische Wirkung), daß es ferner Nähr- und Reizstoffe für die Hefe enthalte, die in das Bottichbier übergehen (chemische Wirkung).

WINDISCH (Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei 1914, Oktobervortrag) glaubt, daß die stillstehende Gärung oft rein mechanisch durch die eingetretene Verschleimung der Hefezelle

zu erklären ist, bedingt durch die Eigenart der Gerste bzw. des Malzes, die sich vereinzelt, in manchen Jahren aber infolge eigenartiger Witterungsverhältnisse (1912) auch allgemein zeigen kann, wodurch die „stillstehende Gärung“, die immer mit höchst mangelhafter Vergärung verbunden ist, zu einer allgemeinen und von üblen Folgen begleiteten Kalamität werden kann. Wenn Aufziehen, Lüften mit Preßluft Abhilfe bringt, was nicht immer der Fall ist, so ist dies darauf zurückzuführen, daß durch diese Maßnahmen die Zellhaut der Hefe von den verschleimenden Substanzen befreit wird; die Wirkung veränderter Maischverfahren ist auf die Zerstörung der verschleimenden Stoffe beim Maischen zurückzuführen. Daß Zusatz frischer Hefe die „stillstehende Gärung“ wieder in Gang setzt, spricht erst recht für die Verschleimungstheorie, denn die frische Hefe ist nicht verschleimt und kann also gären; und die Wirkung des Malzmehls erklärt sich in einfacher Weise durch die auflösende Wirksamkeit der Malzenzyme (Diastase, Peptase) auf die die Hefezelle überziehenden Schleimstoffe.

„Kochende Gärung“ wird öfter bei der Obergärung, seltener bei der Untergärung beobachtet, manchmal aber tritt sie auch im letzteren Falle epidemisch auf und ist dann sicher auf die Eigenart der Gerste mancher Jahrgänge mit besonderen Witterungsverhältnissen zurückzuführen. Man hat versucht, sie auf kurz gewachsenes Malz zurückzuführen, aber sicher in dieser Allgemeinheit ganz zu Unrecht; denn kurz gemälzte Malze werden jahraus, jahrein verarbeitet, ohne daß irgendwo kochende Gärung beobachtet worden wäre. Es könnte höchstens so sein, daß die Gersten mancher Jahrgänge (z. B. 1911, wo die kochende Gärung häufiger auftrat) zu kochender Gärung Veranlassung geben, besonders dann, wenn sie kurz vermälzt wurden. In diesem Falle kann der Mangel der Würze an Eiweißstoffen überhaupt und an schaumgebenden insbesondere die Ursache sein, infolge nicht genügender Entwicklung der Peptase beim Mälzen und, damit zusammenhängend, nicht genügenden Eiweißabbaues beim Mälzen und Maischen.

Das Ende der Hauptgärung. Wenn die Hauptgärung auf dem Bottich vollendet ist, wird das vergorene Bier „gefaßt“, d. h. auf das Lagerfaß verbracht.

Gegen Ende der Hauptgärung nimmt die Gärung immer mehr ab; sie ist beendet, wenn innerhalb 24 Stunden nur noch 0,1–0,2 % Extrakt am Saccharometer vergären; das Bier ist dann „reif zum Fassen“; es soll in diesem Zustand nicht mehr allzuviel Hefe in der Schwebe enthalten. Man prüft das Bier im „Schaugläschen“, einem kleinen, etwa 50 ccm fassenden zylindrischen Gefäß mit Henkel, gegen das Kerzenlicht gehalten, auf sein Aussehen. Es soll dabei glänzend erscheinen, und die in dem Bier herumschwimmenden Hefeklümpchen sollen sich in deutlichen Umrissen abheben. Läßt man das Schaugläschen mit seinem Bier 12–24 Stunden stehen („Aussetzen des Schaugläschens“), so soll sich die Hefe rasch und fest auf den Boden absetzen und das Bier feurig-klar darüber stehen.

Das Zusammenflocken der Hefezellen zu Griesklümpchen bezeichnet man als „Bruch“; man spricht von „fehlendem“, „grobem“ und „feinem Bruch“. Die Bruchbildung ist abhängig von der Hefenrasse und der Zusammensetzung der Würze, die ihrerseits die physiologischen Eigenschaften der Hefe beeinflußt. Der physiologische Zustand der Hefe gibt sich zu erkennen in ihrem Verhalten bei der Gärung, in den von ihr erzeugten Gärungsbildern, in ihrem Absetzen aus der Gärflüssigkeit. Man spricht von „Bruch-, Klump- und Flockenhefen“, d. h. solchen, deren Zellen sich zu leicht zu Boden sinkenden Flocken zusammenballen; diesen stehen die sog. „Staubhefen“ gegenüber, deren Zellen isoliert bleiben, so daß sie lange in der Flüssigkeit schweben, ohne sich abzusetzen. Beide Eigenschaften können Eigentümlichkeiten der Hefenrasse sein; soweit sie aber einen Ausdruck für den physiologischen Zustand der Hefe bilden, sind sie verbunden mit bestimmten chemischen oder enzymatischen Verhältnissen im Hefeorganismus. So sind die „Bruchhefen“ meist stickstoffreich, zymasereich und reich an Salzen und umgekehrt die „Staubhefen“ stickstoffarm, zymasearm und arm an Salzen (H. LANGE, SCHÖNFELD). Auch bei gleicher chemischer Zusammensetzung können zwei Hefen diese entgegengesetzten Charaktereigenschaften aufweisen, oder es kann sich der Charakter einer Hefe in den entgegengesetzten verwandeln, z. B. unter dem Einfluß warmer Lagerung oder Selbsterwärmung; beide Vorgänge machen die Hefe staubig. Mit der warmen Lagerung ist ein Ansteigen des Peptasegehaltes der Würze verbunden; dadurch wird es wahrscheinlich gemacht, daß auf die Wirkung der Peptase, indem sie den die Flockenbildung bedingenden Hefeschleim auflöst, die Umwandlung der Bruchhefe in Staubhefe zurückzuführen ist. Auch Züchtung der Hefe in sauren Flüssigkeiten hebt die Flockenbildung auf.

Obwohl in der Regel die Bruchhefe zymasereich, die Staubhefe zymasearm ist, entspricht der schließliche Gäreffekt nicht dem Zymasegehalt, sondern die Verhältnisse liegen hier umgekehrt; die Bruchhefe gibt in der Brauerei eine niedrigere Vergärung, da sie sich schneller absetzt als die Staubhefe, die länger in der Flüssigkeit schwebt. Bruchhefe gärt kräftig an, ist aber träge im Wachsen, Staubhefe ist sproßkräftig, bildet viele junge Zellen und gärt kräftig nach.

Da die Bruchbildung außer von der Rasseigentümlichkeit mancher Hefen in der Hauptsache von der Zusammensetzung der Würze abhängt und diese je nach der Gerste, dem Mälz- und Maischverfahren wechselt, so wechselt auch die Bruchbildung häufig. Gut gelöstes oder überlöstes Malz hat keine oder nur schwache Bruchbildung zur Folge, bei Verwendung von schlecht gelöstem Malz dagegen zeigt sich oft schöner Bruch bei prächtigem Glanz des reifen Bieres. Unvorsichtiges schnelles Maischen kann „Bruch“ im reifen Bier zur Folge haben, der fehlt, solange man vorsichtig gemaischt hatte.

Man kann nicht aus dem Auftreten von „Bruch“ auf gutes Arbeiten und gute Qualität der Hefe oder gute Eigenschaften des Bieres schließen. Die Biere aus Gärungen ohne Bruch sind oft schneidiger und wohlschmeckender als Biere, die auf dem Gärbottich schönen Bruch hatten. Ist die Bruchbildung mit niedriger Vergärung verbunden, so ist der Bruch sogar ein verdächtiges Symptom, und den Bieren aus solchen Gärungen, besonders den hellen Hopfenbieren, fehlt oft der Schneid, die Feinheit im Geschmack und die edle Hopfenbittere. Zahlreiche fortgeschrittene Brauer wollen denn auch gar keinen „Bruch“, wenigstens keinen groben, und verwerfen die Hefe, sobald sie anfängt zu grober Bruchbildung zu neigen. Nur bei dunklen Bieren vom Münchener Typus bevorzugt man wegen der damit verbundenen, erwünschten niedrigeren Vergärung Bruchhefen. Bruchhefen halten sich auch biologisch nicht so rein wie Staubhefen, weil erstere die im Bier schwebenden leichteren wilden Hefen und Bakterien in die Bruchklümpchen einschließen und mit in die Samenhefe zu Boden nehmen, während die wilden Organismen bei staubiger Gärung im Bier bleiben und somit die Hefe nicht oder erheblich weniger verunreinigen.

Außer der Hefe und dem Malz spielen auch noch andere Einflüsse bei der Bruchbildung eine Rolle. In neuen oder lange außer Betrieb gewesenen Bottichen verschwindet der Bruch, in Bottichen, in die rasch gekühlte Würze mit viel „Geläger“ (Eiweißgerinnsel) kam, tritt er besonders stark auf. Intensiv gewaschene und geschlammte Hefe bildet keinen Bruch, desgleichen tritt kein Bruch auf bei abnormal warmer Gärührung, desgleichen bei sehr niedriger Gärtemperatur.

Ist somit die Bruchbildung kein Kriterium für gute Arbeit und einwandfreies Endprodukt und kann man ihn daher ganz gut missen, so soll andererseits das Bier im Schaugläschen, gegen das Kerzenlicht gehalten, durchscheinend sein, und es soll sich bei Zimmertemperatur, im Schaugläschen stehend, von oben beginnend rasch klären und nach einigen Stunden klar und später „feurig“ aussehen. Diese Klärung erfolgt schneller bei Vorhandensein von Bruch, langsamer bei staubiger Beschaffenheit der Hefe, weil sich im ersteren Falle die Hefeklümpchen schneller absetzen als die Staubhefen. Ähnlich verhalten sich dann auch die Biere im Lagerkeller. Bleibt das Bier auf dem Schaugläschen dauernd trübe, schleierig und verschwindet diese Trübung erst beim Erwärmen, so liegt Glutintrübung vor, die auf schlecht gelöstes oder schlecht gedarrtes Malz oder fehlerhaftes Maischen, seltener auf schlechte Hefe zurückzuführen ist.

Das zum Fassen reife Bier kann viel oder wenig Hefe suspendiert enthalten; Biere mit viel Hefe nennt man „grün“ oder „schlecht durchgefallen“, Biere mit wenig Hefe „lauter“ oder „gut durchgefallen“. Diese Bezeichnungen haben keinen Bezug auf die Vergärung; ein schwach vergorenes Bier, das wenig Hefe enthält, wird ebenfalls als „lauter“ und ein stark vergorenes Bier mit viel Hefe „grün“ genannt. Trübung durch Eiweißkörper macht ein Bier „grün“ aussehend, ohne daß es viel Hefe zu enthalten braucht.

Ob ein Bier „grün“ oder „lauter“ zu schlauchen, d. h. mit viel oder wenig Hefe aufs Lagerfaß zu bringen ist, hängt von den Umständen ab. Entscheidend ist, unter welchen Verhältnissen die Nachgärung geführt und das Bier gelagert werden soll, welcher Art das Bier ist, welche Vergärung im Gärkeller erreicht und welche noch durch die Nachgärung bewirkt werden soll und schließlich, wie die Beschaffenheit der Hefe und der Würze ist.

Als allgemeine Regel gilt, daß das Bier umso „lauterer“, d. h. mit umso weniger Hefe zu schlauchen ist, je wärmer der Lagerkeller, je weniger das Bier vergoren ist und je länger es lagern soll. Im „grün“ gefaßten Bier setzt die Nachgärung früher und lebhafter ein und ist unter sonst gleichen Verhältnissen auch früher beendet als im „lauter“ geschlauchten. Es ist ein grober Fehler, Bier in schlechte (warme) Lagerkeller grün zu schlauchen.

Die Nachgärung soll langsam verlaufen, weil dadurch die Schaumhaltigkeit und Kohlensäurebindung im Bier besser wird. Ist das Bier auf dem Bottich schon weit vergoren und wird es dann „grün“ gefaßt, so wird die Nachgärung bald träge und nach längerem Lagern ist das Bier kohlenensäurearm, schal. Auch erfolgt bei starker Nachgärung die Klärung des Bieres nicht so gut wie bei langsamer, stetiger Nachgärung.

Auch in bezug auf den Biergeschmack ist es nicht angebracht, allzuviel Hefe auf das Lagerfaß zu bringen, also „grün“ zu schlauchen, weil in diesem Falle das Bier der Gefahr der Annahme von Hefegeschmackstoffen aus der zu Boden gegangenen, viele toten Zellen enthaltenden Hefe ausgesetzt ist.

Ist somit also das „lautere“ Schlauchen in den meisten Fällen das richtige, so kann ein zu lauterer Schlauchen bedenklich oder gar gefährlich sein. Enthält das Bier noch zu wenig vergärbaren Extrakt, so kann bei zu lauterem Schlauchen die Nachgärung ausbleiben; auch kann es zur Begünstigung von Infektion durch wilde Hefen und Bakterien führen, weil eben zu wenig Hefen mit dem Bier ins Faß gekommen und diese wenigen auch nicht die kräftigsten und gesündesten Zellen sind. Beim Grünschlauchen gelangen alle kleinen Hefezellen, wilde Hefen und Bakterien ins Lagerfaß, deren sich aber die in der Überzahl vorhandenen normalen Hefezellen erwehren, die beim Lauterschlauchen aber fehlen. In diesem Falle muß man auf dem Faß durch Zugabe frischer Hefe und „Aufkräusen“ (Zusatz von noch wenig vergorenem Bottichbier) nachhelfen. Das Lauterschlauchen hat aber auch einen Einfluß auf die Satzhefe. Beim Lauterschlauchen muß die oberste Schicht der Satzhefe mit besonderer Sorgfalt beseitigt werden; wenn dies untunlich ist, so muß die notwendige Satztrennung durch Umschlauchen vor dem Fassen bewirkt werden.

Allgemein kann der Satz aufgestellt werden, daß Biere aus niedrig abgedarrten Malzen, normaler Vergärungsgrad bei der Hauptgärung vorausgesetzt, eher lauter als grün zu schlauchen sind, umgekehrt dagegen bei den Bieren aus hoch abgedarrten Malzen, und daß desgleichen auch bei wärmeren Kellern und langer Lagerdauer das Lauterschlauchen dem Grünschlauchen vorzuziehen ist. Erreichen

aber die Biere im Gärkeller bei lauterem Zustand eine zu hohe Vergärung, so darf eben nicht lauter, sondern muß früher grün geschlaucht werden, zumal wenn sie lange liegen sollen; auch dann muß grün geschlaucht werden, wenn das reife Bier stark abgekühlt aufs Faß kommt.

Der Vergärungsgrad des Bieres nach der Hauptgärung. Während der Hauptgärung vergärt der weitaus größte Teil des vergärbaren Würzeextraktes; unter Vergärungsgrad versteht man den vergorenen Extrakt in Prozenten des Gesamtextraktes. Man unterscheidet einen scheinbaren und wirklichen Vergärungsgrad, ebenso wie man auch von scheinbarem und wirklichem Extraktgehalt des Bieres spricht (s. Ausstoßbier und Bieranalyse). Ist z. B. eine Würze von 12% Balling während der Hauptgärung auf 4% am Saccharometer vergoren, so ist der Vergärungsgrad (scheinbar) = 66,67%. Die Praxis rechnet immer mit dem scheinbaren Vergärungsgrad und scheinbaren Extrakt, scheinbar deswegen genannt, weil der Alkoholgehalt des Bieres dieses spezifisch leichter macht und die Saccharometer-spindel darin weniger Extraktprocente anzeigt, als dem wirklichen Extraktgehalt entspricht.

Der Vergärungsgrad des Bieres ist von außerordentlicher Bedeutung für die Bierherstellung, und seine Kontrolle und Regulierung bildet die Hauptsorge des Brauers. Die Vergärung ist so zu leiten, daß die Menge des in der Hauptgärung vergorenen Extraktes (Vergärungsgrad auf dem Bottich) zu der Menge des noch auf dem Lagerfaß bis zum Ausstoß des Bieres zu vergärenden (Ausstoßvergärungsgrad) und zu dem noch im Bier verbleibenden Anteil vergärbaren Extraktes in einem bestimmten Verhältnis steht.

Würde das Bier beim Ausstoß überhaupt keinen vergärbaren Extrakt enthalten, wäre dieser während der Haupt- und Nachgärung vollständig vergoren worden, so wäre das Bier endvergoren, es hätte seinen „Endvergärungsgrad“ erreicht. Die Ausstoßbiere enthalten je nach ihrem Charakter und den Anforderungen, die an sie in bezug auf Geschmack und Haltbarkeit gestellt werden, noch einen kleineren oder größeren Anteil von vergärbarem Extrakt, d. h. sind von der Endvergärung mehr oder weniger weit entfernt. Biere vom Münchener Typus, also ausgesprochene Malzbiere, sind durch einen relativ hohen Gehalt an noch vergärbarem Zucker charakterisiert. Norddeutsche helle Biere oder Biere vom Pilsener Typus sind zwar zumeist nicht endvergoren, sondern enthalten noch einen geringen Prozentsatz an vergärbarem Extrakt; doch arbeitet man im Interesse der Haltbarkeit bei den gewöhnlichen hellen Bieren auf möglichste Erreichung des Endvergärungsgrades hin. Je näher ein Bier dem Endvergärungsgrad ist, umso haltbarer ist es gegenüber der Hefe. In den endvergorenen Bieren vermögen sich die Hefezellen, die jedes, auch noch so klare Bier enthält, infolge des Zuckermangels nicht zu vermehren, und eine der unangenehmsten Bierkrankheiten, die Hefentrübung, wird durch die Endvergärung beim Ausstoß vermieden. Darum müssen vor allem Exportbiere, überhaupt Biere, die weit in die Kundschaft gehen und bei dieser lange und unter ungünstigen Bedingungen (in warmen Kellern) liegen, möglichst endvergoren sein. So müssen auch namentlich die kleineren Brauereien, besonders die, die keinen Eismaschinenbetrieb haben, darauf bedacht sein, ihre Biere möglichst bis zur Endvergärung zu bringen, da die Biere in den nicht genügend kalten Kellern viel mehr der Infektion ausgesetzt sind und auch die wärmeren Biere vom Hause aus kohlensäureärmer sind, zudem noch beim Filtrieren mehr Kohlensäure verlieren als die kalt gelagerten Biere; die Kohlensäure ist aber eines der besten Schutzmittel gegen die Entwicklung der Hefe.

Exportbiere müssen besonders dann den Endvergärungsgrad beim Ausstoß möglichst erreichen, wenn sie pasteurisiert werden sollen, ehe sie die Brauerei verlassen. Die pasteurisierten Biere neigen gern zur Trübung infolge Ausscheidung von Eiweiß bzw. Gerbstoffeiweiß, vornehmlich aber dann, wenn sie nicht genug und hoch vergoren sind. Besonders muß man bei hellen Exportbieren auf die Endvergärung hinarbeiten, weil diese erstlich mehr als die dunklen Biere zur Nachtrübung neigen und weil außerdem im hellen Bier etwa auftretende Trübungen viel leichter sichtbar werden als im dunklen.

Im allgemeinen besitzt die Mehrzahl der gewöhnlichen Lagerbiere die Endvergärung nicht. Meistens versucht man sie auch gar nicht anzustreben, da endvergorene Biere, wenn auch nicht immer, so doch manchmal etwas leer schmecken, was seitens der Biertrinker beanstandet wird. Doch suchen sehr viele Brauereien auch bei diesem Biere der Endvergärung bis auf einige Zehntel Prozente am Saccharometer nahe zu kommen. Die Endvergärung haben nahezu oder ganz die Biere vom Dortmunder Typus — stark eingebraute, hoch vergorene Biere — erreicht; sie sind deswegen auch von ausgezeichneter Haltbarkeit.

Das Bier kommt mit einem Kohlensäuregehalt von 0,35–0,4 % zum Ausstoß; den Gärbottich verläßt es mit einem Kohlensäuregehalt von ca. 0,2 %; zur Erzeugung der noch fehlenden 0,2 % Kohlensäure müßten noch 0,4 % am Saccharometer Extrakt auf dem Lagerfaß vergoren werden. Da aber nicht alle während der Nachgärung entwickelte Kohlensäure vom Bier festgehalten wird, wird meistens eine etwas größere Menge Extrakt auf dem Lagerfaß durch die Nachgärung zur Vergärung gebracht, 0,7–1–1,5 % am Saccharometer. Die Hauptgärung muß also so geleitet werden, daß Biere, die möglichst nahe an den Endvergärungsgrad kommen sollen, mit der zutreffenden Menge Extrakt aufs Lagerfaß gebracht werden. Sie dürfen also in der Hauptgärung nicht zu hoch, weil sonst nicht genügend vergärbarer Extrakt für die Nachgärung übrig bliebe, aber auch nicht zu niedrig vergären, weil sonst entweder die Nachgärung zu intensiv und stürmisch verlaufen würde oder das Bier mit einem zu hohen Gehalt an noch vergärbarem Extrakt zum Ausstoß gelangen würde, was man im Interesse der Haltbarkeit unter allen Umständen vermeiden will.

- Um Einfluß auf die Gärung gewinnen zu können, d. h. um zu wissen, wie man zu arbeiten hat, um den in der Hauptgärung und Nachgärung zu vergärenden Extrakt und den Rest an vergärbarem Extrakt, d. h. den Vergärungsgrad nach der Hauptgärung, den Vergärungsgrad beim Ausstoß und den Endvergärungsgrad in das richtige Verhältnis zueinander zu bringen, ist es wichtig, bereits frühzeitig über den Endvergärungsgrad des Bieres unterrichtet zu sein. In Betrieben mit gut geordneter Betriebskontrolle wird daher der Endvergärungsgrad bereits sofort nach dem Anstellen der Würze auf dem Bottich oder spätestens beim Schlauchen festgestellt. (S. Analyse des Bieres.)

Der Endvergärungsgrad des Bieres bzw. der Ausstoßvergärungsgrad wird abhängen von der Menge des vergärbaren Extraktes der Würze. Man sprach früher viel von leicht vergärbarem und schwer vergärbarem Würzeextrakt; ersterer sollte während der Hauptgärung, letzterer während der Nachgärung vergären bzw. z. T. im Bier verbleiben; damit wollte man auch den scharfen Einschnitt erklären, den die Gärungserscheinungen in der Praxis zwischen Haupt- und Nachgärung erkennen lassen. Man ist jedoch zur Erklärung der praktischen Gärungserscheinungen keineswegs auf diese durchaus nicht bewiesene Theorie angewiesen; vielmehr kann man die scharfe Trennung zwischen Haupt- und Nachgärung auch erklären mit der allmählichen Verschiebung des Verhältnisses von vergärbarem zu unvergärbarem Extrakt in der Würze und mit Veränderungen physiologischer und auch mechanischer Art (Verschleimung), die die Hefe erfährt und die ihre Gärtätigkeit in einem gegebenen Augenblick herabsetzen. Beim Verbringen auf das Lagerfaß durch Umpumpen oder Laufenlassen reinigt sich die Hefe z. T. schon von der Verschleimung, schließlich greift aber auch enzymatische Arbeit

noch ein und befreit die Hefe von der Schleimhülle, wodurch die Diffusion des Zuckers in das Innere der Hefenzelle wieder ermöglicht ist — die Gärung setzt wieder langsam ein — Nachgärung.

Bei sehr warmer Gärführung, z. B. im Laboratorium, bei der ja auch die Hefe immer in die Staubform übergeht, d. h. keinen Bruch bildet, der ja ebenfalls an die Verschleimung der Hefezellen gebunden ist, verläuft die Hauptgärung und Nachgärung in eins: das Bier gärt glatt durch, bis es zu Ende vergoren ist. Unter diesen Umständen tritt keine Verschleimung der Hefezellen ein, weil bei der hohen Temperatur die Peptase der Hefe durch ihre schleimlösende Tätigkeit die Wandung der Hefenzelle frei und durchlässig erhält.

Wie weit nun in der Praxis die Gärung in den einzelnen Gärungsstadien geht, wird nicht nur abhängen von dem Gehalt der Würze an vergärbarem Zucker, sondern neben anderen Faktoren, auf die die Hefe bei ihrer Gärtätigkeit angewiesen ist, von dem früheren oder späteren Eintreten der Verschleimung der Hefezellen und ihrem Vermögen, sich von der gärungshemmenden Schleimhülle zu befreien.

Es gibt Hefen, die unter denselben Bedingungen bei der Hauptgärung viel Extrakt vergären, andere, die wenig vergären; diese Eigentümlichkeit behalten diese Hefen lange Zeit und unter den verschiedensten Verhältnissen bei, sie ist eine konstante Rasseneigenschaft. Man unterscheidet in dieser Beziehung zwischen hoch, mittelhoch und niedrig vergärenden Hefen, die aber alle dem an sich hochvergärenden Typus FROBERG angehören (die stets niedrig vergärende Hefe SAAZ wird zur Bierherstellung nicht benutzt) und bei der Laboratoriumsgärung alle den gleich weiten Endvergärungsgrad erreichen. Dieses verschiedene Verhalten dieser Hefen wollte man damit erklären, daß die hochvergärenden Hefen Enzyme bilden, die die nicht direkt vergärbaren Zucker und die Zwischenstufe zwischen Maltose und Dextrin in vergärbaren Zucker verwandeln, während die schwachvergärenden Hefen nur geringes enzymatisches Vermögen besitzen, daher bloß den vorhandenen Zucker oder doch nur wenig die Maltodextrine zu zerlegen imstande seien. Dem ist gegenüberzuhalten, daß noch niemand die Existenz schwer vergärbaren Zucker und von vergärbaren Zwischenstufen zwischen vergärbarem Zucker und unvergärbarem Dextrin nachgewiesen hat, daß außerdem bei wärmerer Gärführung, z. B. bei der Durchführung der Endvergärung im Laboratorium, sich alle diese Hefen, mögen sie in der Praxis als hoch, mittelhoch oder niedrig vergärend gehen, ganz gleich verhalten, d. h. die Würze glatt bis zu Ende durchvergären. Die weitaus meisten Hefen gehören hochvergärenden Rassen an. Oft gehen Hefen als schwachvergärend, sind es aber nicht, was sich sofort zeigt, wenn man sie in andere Verhältnisse bringt.

Es gibt allerdings konstant schwach vergärende Hefen, nämlich die vom Typus SAAZ; diese werden aber wegen ihrer üblen Begleiterscheinungen in der Praxis nicht verwendet. Man darf diese Hefen nicht mit den „scheinbar“ (vorübergehend) schwach vergärenden Hefen verwechseln, wie sie in der Praxis vorkommen, wo sie durch Angewöhnung schwächer vergärend geworden sind (in Bayern bei der Herstellung dunkler Biere). Bringt man diese Hefen in andere Verhältnisse, z. B. von Bayern nach Norddeutschland oder Böhmen, so werden sie nach einigen Fortpflanzungen („Führungen“) wieder höher vergären.

Hoch vergärende Hefen lassen sich nicht in echte niedrig vergärende umzüchten, und die echten niedrig vergärenden Hefen lassen sich nicht in hoch vergärende umwandeln; dagegen können die durch Anpassung niedrig vergärend gewordenen Hefen durch längere Kultur bei hoher Temperatur und starker Lüftung höher vergärend gemacht werden. Die hoch vergärenden Heferassen zeigen meist Vergärungskonstanz. Die Differenzen in der scheinbaren Vergärung im Gärkeller betragen bei normalen Verhältnissen gewöhnlich nicht mehr als 10%, öfter darunter (zwischen 5,5 und 6,5%). In veränderte Verhältnisse gebracht, kann dieselbe Hefe gleich hoch, höher oder niedriger vergären, u. zw. vorübergehend oder bleibend.

Die Menge der Anstellhefe hat auf den Vergärungsgrad im Gärkeller und auf den Ausstoßvergärungsgrad keinen Einfluß. Die Gärtemperatur ist ebenfalls innerhalb der in der Praxis gezogenen ziemlich engen Grenzen oft ohne Einfluß, mitunter aber bewirkt eine Erhöhung der Gärtemperatur um 2° eine bemerkenswerte Steigerung des Vergärungsgrades. Das Extrem davon ist, daß bei sehr warmer Gärführung (im Laboratorium bei der Bestimmung des Endvergärungsgrades) die Würze sehr hoch, d. h. bis zu Ende vergoren wird.

Hohe Vergärung liefern Würzen aus gut gelösten und überlöstem Malzen. Malze aus schwach gewechter und knapp gelöster Gerste geben oft abnorm niedrig, überlöstes Malz abnorm hoch vergärende Würzen, so daß man durch die Malzführung die Vergärung des Bieres stark beeinflussen kann. In Jahren, in denen die Gersten sich schwer lösen, klagt der Brauer auch zumeist über zu niedrige Vergärung, die oft von schönem Glanz des Bieres und grobem „Bruch“ auf dem Gärbottich begleitet ist. Junge Malze aus noch nicht „bodenreifer“ Gerste geben oft abnorm niedrig vergärende Würzen; dieselbe Gerste gibt später normal vergärende Würzen, wie überhaupt mit zunehmendem Alter des Malzes die Vergärung allmählich höher wird, was mit den Veränderungen, die das Malz beim Lagern erleidet (Nachlösungsvorgänge, Übergang knapp gelöster in normal gelöste Malze) im Zusammenhang steht.

Auch die Darrung des Malzes ist von Einfluß auf die Vergärung. Würzen aus hoch abgedarrten Malzen vergären niedriger als solche aus niedriger abgedarrten, auch wenn der Zuckergehalt der Würzen aus beiden Malzen annähernd gleich ist. Überlöstes Malz, niedrig gedarrt, hat besonders hohe Vergärung zur Folge; wurde es hoch abgedarrt, so wird die Vergärung nicht im gleichen Maße erniedrigt, wie bei weniger gelösten Malzen. Auf mangelhaften Darren rasch und hoch abgedarrte Malze geben träge und schwer vergärende Würzen, langsames Darren hat besonders bei gut gelösten Grünmalzen Malze zur Folge, deren Würzen abnorm hoch vergären.

Die Hopfengabe und die Art des Hopfens beeinflußt den Vergärungsgrad des Bieres nicht. Das Maischverfahren ist von relativem Einfluß auf den Vergärungsgrad. Durch das Maischverfahren kann man den Zuckergehalt der Würzen und damit den Endvergärungsgrad, der ja pro-

portional bzw. identisch ist mit dem Zuckergehalt der Würzen, innerhalb sehr weiter Grenzen regulieren, aber nicht immer den Vergärungsgrad auf dem Bottich. Alle Maßnahmen beim Maischen, die lediglich auf eine Beeinflussung des Zuckerverhältnisses in der Würze hinauslaufen, sind für den Vergärungsgrad in der Hauptgärung ohne großen oder ohne jeden Einfluß. Dagegen führen oft Maßnahmen beim Maischen, die in den Wirkungsbereich der Peptase eingreifen, bei niedrigen Vergärungen oft zu höheren, voraussichtlich deswegen, weil die schleimigen Stoffe der schlecht vergärenden Würzen durch die Peptonisationsvorgänge in wasserlösliche Verbindungen übergeführt werden, die die Hefe nicht mehr verschleimen können. Meistens verliert sich durch diese Maßnahme auch die starke Bruchbildung; die Hefe geht in die Staubform über, die immer höhere Vergärung zur Folge hat.

Von Interesse ist auch noch die Wirkung indifferenter Stoffe auf den Gärverlauf und die Höhe der Bottichvergärung. Diese Wirkung kann ebenfalls durch die Arbeitsweise bei der Malz- und Würzebereitung geregelt werden. Je nachdem, ob man eine eiweißarme oder eiweißreiche Gerste lang oder kurz vermälzt, ob man lang oder kurz maischt, ob man hohe oder niedrige Maischtemperaturen bevorzugt, hat man wenig oder viel hochmolekulares Eiweiß in der Würze. Ein großer Teil davon wird beim Kochen der Würze in der Hopfenpfanne als eigentlicher „Trub“ ausgeschieden und gelangt nicht mit in den Gärbottich. Das in der heißen Würze gelöste Eiweiß dagegen scheidet sich z. T. bei der Abkühlung auf dem Weg zum Gärbottich, teils im Gärbottich selbst im Laufe der Gärung unter dem Einfluß der kalten Temperatur, des zunehmenden Alkohol- und Säuregehaltes des Bieres aus. Die Menge und Art dieses fein verteilten Trubs ist z. T. abhängig von der Behandlung, die die Würze auf dem Wege von der Hopfenpfanne bis zum Gärbottich erfährt. Eine über den Läuterbottich oder einen besonderen Setzbottich ausgeschlagene Würze ist anders zusammengesetzt als eine über das Kühlschiff ausgeschlagene Würze, bei der man eine auf die plötzliche Abkühlung, das „Abschrecken“, zurückzuführende besonders grobe Trubausscheidung zu beobachten glaubt. Beide Würzen enthalten wiederum mehr Trub als eine andere, die durch Trubsack oder Trubpresse filtriert wird. Je nachdem man nun viel oder wenig Trub in den Gärbottich bringt, erhält man eine hohe oder niedrige Vergärung, denn der Trub wirkt als indifferenter Stoff gärungsfördernd. Aber er kann auch als Fällungsmittel auf die Hefe wirken, u. zw. dann, wenn er in den späteren Stadien der Gärung unter dem Einfluß von niedriger Temperatur, Alkohol und erhöhter Acidität entsteht; in diesem Falle erniedrigt er die Vergärung, indem er die Hefezellen verkittet, die Bruchbildung befördert und dadurch, daß er die Zellenkonglomerate beschwert, die Hefe zu früherem Absetzen bringt. Wir haben also hier die interessante Erscheinung, daß Stoffe gleicher oder ähnlicher Art gärungsfördernd oder -hemmend wirken können, je nachdem sie in einem früheren oder späteren Stadium der Gärung eingreifen; man muß noch hinzufügen: je nachdem sie gröber oder feiner zur Ausscheidung gelangen; das wird das entscheidende sein. Grobe Ausscheidungen wirken als indifferente Stoffe, wenn überhaupt, erhöhend auf die Vergärung, feine Ausscheidungen führen zur Verkittung der Hefezellen und Bruchbildung und damit zur Erniedrigung des Vergärungsgrades; am schlimmsten aber wirken die allerfeinsten Ausscheidungen kolloidaler Natur, die die Hefezellen auf ihrer ganzen Oberfläche verschmieren und die Gärung unter Umständen schon sehr frühzeitig ganz zum Stillstand bringen können.

In manchen Jahren ist die Vergärung auf dem Bottich abnorm niedrig; trotz Vorhandenseins großer Mengen von Zucker, Eiweiß und Salznahrung in der Würze stellt die Hefe schon frühzeitig ihre Tätigkeit ein und ist durch die landläufigen Mittel, wie Drauffassen, Umpumpen und etwas wärmere Temperatur, nicht zur Weitergärung zu bewegen. In diesem Falle sind die Würzen infolge Eigenart der Hefe reich an kolloidalen Stoffen, die sich erst später auf dem Bottich bei zunehmender Acidität, an der es vorher gefehlt hat, ausscheiden, u. zw. in unendlich feiner Form, in der sie die Hefe überziehen, verschmieren und sie rein mechanisch an der Weitergärung hindern. Hier hilft: Abfiltrieren der verschmierten Hefe und Neuanstellen mit frischer Hefe – ein Beweis, daß die Zusammensetzung der Würze in bezug auf Hefenährstoffe nicht an der mangelhaften Vergärung schuld war – ferner Malzmehl- oder Malzauszugszusatz. Beim Malzmehl könnte man an die Wirkung des Mehles als indifferenten Stoffes denken oder auch an dessen Diastasegehalt. Daß es nicht nur als indifferenter Stoff wirkt, beweist der Umstand, daß ein Malzauszug die gleiche Wirkung hat; daß die Diastase nicht das Movens ist, beweist der Zuckerreichtum der schlecht vergärenden Würze. Das Wirksame ist vielmehr aller Wahrscheinlichkeit nach die Peptase des Malzes, die den eiweißartigen Hefenschleim von der Hefenzelle weglöst und diese wieder gätauglich macht. An die Hefenährstoffe des Malzauszuges braucht man erst gar nicht zu denken, da die Würze daran einen großen Überschuß hat.

Daß die Trubsackwürze, die meist ganz klar filtriert ist, in der Regel höher vergärt als die trubhaltige Würze, scheint der Lehre von der Wirkung indifferenter Stoffe zu widersprechen. Man hat diese Tatsache mit der stärkeren Lüftung der Trubsackwürze zu erklären versucht; näher liegt aber die Erklärung, daß die Trubsackwürze infolge intensiverer Filtrierung über den schleimigen Trub, der gewissermaßen ein Ultrafilter bildet ähnlich dem Ferrocyanokupfer, weitgehend befreit ist von den kolloidalen Körperchen, die die Hefe später verschmieren und an der Gärung behindern.

Hierher gehört auch die Wirkung des Brauwassers auf den Vergärungsgrad. Carbonatwasser, d. h. Brauwasser mit einem hohen Gehalt an kohlensauen Salzen, bewirken Bruchbildung auf dem Bottich, frühzeitigeres Rasten der Gärung und niedrigeren Vergärungsgrad. Die Carbonate setzen die Acidität der Würze herunter und damit die Ausscheidung der eiweißartigen kolloidalen Verbindungen der Würze beim Hopfenkochen; während der Gärung steigt infolge Säurebildung durch die Hefe die Acidität, und die Kolloide gelangen zur Ausscheidung und verkitten die Hefe, bewirken damit Bruch und Verlangsamung der Gärung.

Die löslichen Erdsalze wie Gips, Chlorcalcium, Bittersalz heben die aciditätsniedrigende Wirkung der Carbonate auf, die Würzen aus Gipswasser sind saurer, koagulieren in der Hopfenpfanne reichlicher aus, sind ärmer an sich später ausscheidenden Kolloiden; sie verschmieren demgemäß die Hefe nicht so sehr, geben nicht so frühzeitig und reichlich Bruch und vergären höher.

Die Erzielung eines den Verhältnissen und dem Biertypus angemessenen Vergärungsgrades auf dem Bottich ist eines der interessantesten, aber auch unter Umständen schwierigsten Probleme der Brauerei. Oft muß man, wenn man nicht rechtzeitig das richtige Mittel zur Abhilfe trifft, schlauchen, ohne den erwünscht hohen Vergärungsgrad erreicht zu haben, weil die Hefe durchgefallen ist und das Bier auf dem Bottich tot dasteht; die Folge ist entweder eine zu stürmische Nachgärung mit ihren Nachteilen oder, falls auch diese ausbleibt, ein niedrig vergorenes, träge schmeckendes, nicht haltbares Ausstoßbier. Oder man muß trotz des erreichten erwünschten Vergärungsgrades das Bier noch weiter auf dem Bottich belassen, weil die Hefe sich noch nicht in genügendem Maße aus dem Bier ausgeschieden hat. Die Folge davon ist ein auf dem Bottich zu hoch vergorenes Bier mit mangelhafter Nachgärung und allen daraus entstehenden Übelständen, wenn man für deren Abstellung nicht noch auf dem Lagerfaß Sorge trägt. Aussehen und Vergärungsgrad müssen harmonieren, dann sind die Verhältnisse normal.

Biere von wenigem Charakter, Exportbiere, nach Dortmunder Art gebraute Biere, müssen eine hohe Vergärung auf dem Bottich erreichen, Münchener Süßbiere sollen nur niedrig vergären. Als niedrige Vergärung kann man eine Vergärung unter 50%, als mittlere eine von 55–65% und als hohe eine über 65% bezeichnen.

Die Gärdauer bietet ebenfalls einen Anhalt für die Beurteilung des Gärverlaufes und des ganzen Bierherstellungsprozesses. Je rascher bei bestimmter Temperatur und Hefengabe die Hauptgärung verläuft, umso besser. Träger Gärungsverlauf weist auf schlechte Hefe, häufiger noch auf fehlerhaft zusammengesetzte Würze aus schlechtem oder fehlerhaft verarbeitetem Malz. Die Biere aus träger Gärung sind durchweg minderwertig. Langwährende Hauptgärung geht oft Hand in Hand mit abnorm hoher Vergärung, doch ist diese in ihren Folgen für den Biergeschmack lange nicht so schlimm, wie zu niedrige Vergärung und kann auch leichter auf dem Lagerfaß noch korrigiert werden.

Bei einer Temperatur der gärenden Würze von 5–10° und einer Hefengabe von $\frac{1}{2}$ – $\frac{2}{3}$ l pro hl beträgt die normale Gärdauer für

10grädiges Bier	7– 8 Tage
11 " "	8– 9 "
12 " "	9–11 "
13 " "	10–12 "
14 " "	11–13 "

Das Fassen des Bieres. Nach Beendigung der Hauptgärung heißt die vergorene Würze Jungbier; es ist „reif zum Fassen“, „fässig“, reif zum „Schlauchen“, d. h. es wird nunmehr mit Schläuchen, die zum Teil durch Kupferleitungen ersetzt sind, aufs Lagerfaß verbracht, wo es die Nachgärung, Klärung und Reifung durchmacht.

Zunächst wird die auf der Oberfläche des Bieres schwimmende „Decke“, bestehend aus Schaum, Harz- und Eiweißausscheidungen, vermischt mit Hefe, mittels eines fein durchlochten flachen Löffels abgehoben. Dann wird der am Bottich vorn seitlich sitzende Spundverschluß mit einer Schlauch- oder Kupferleitung in Verbindung gesetzt, durch die das Bier nach dem Lagerfaß läuft oder mittels einer sog. Wergel- (Würgel-) Pumpe oder noch besser mittels sog. Druckregler gepumpt wird. Das faßreife Bier hat gewöhnlich eine Temperatur von 5–7°; je nach den Umständen wird es mit dieser Temperatur geschlaucht oder erst mittels Schwimm- und Bottichkühler im Bottich oder aber mittels Batteriekühler auf dem Wege vom Bottich zum Lagerfaß auf 3–1½° abgekühlt. Dieses „Zurückkühlen“ des Bieres beim Verbringen aufs Faß ist da angebracht, wo die Nachgärung absichtlich verlangsamt oder gehindert werden soll, z. B. bei Bieren, die mit hohem Zuckergehalt zum Ausstoß gebracht werden sollen (Münchener, Süßbier); das Abkühlen wird sich ferner empfehlen bei warmen Lagerkellern, bei langen Wegen, die das Bier zum Lagerkeller zurückzulegen hat, bei sehr hoch vergorenen Bottichbieren, deren Nachgärung im Interesse einer längeren Lagerung verlangsamt werden soll. Man kann als Regel aufstellen: Bei schlechten Lagerkellern ist jedes Bier zu kühlen, bei guten Kellern nur hoch vergorenes Bier, das länger lagern soll und das dann entsprechend „grüner“ gefaßt werden muß.

Beim Schlauchen wird das Bier nicht restlos vom Bottich abgelassen; über der Hefe, die am Boden sitzt, bleibt einige cm hoch Bier stehen, damit von der

abgesetzten Hefe nichts mit aufs Lagerfaß kommt. Das auf der Hefe stehende Bier wird durch eine am Bottichboden befindliche Spundöffnung abgelassen, so daß möglichst wenig Hefe mitzieht (das „Abseihen“, die „Abseihe“), was man durch Verwendung geeigneter Bottichventile erreicht. Die „Abseihe“ kommt auf ein besonderes Faß, das „Restfaß“.

Wenn das Bier vollständig von der Hefe abgelassen ist, muß die Hefe als feste Masse am Boden liegen. Bei schlechten Gärungen liegt sie locker; das Ablassen des Bieres ist dann sehr erschwert; es geht sehr viel Hefe mit aufs Lagerfaß, man erhält sehr viel Abseihbier (Bierverlust) und zu wenig und schlecht sortierte Hefe.

Die Entnahme und Weiterbehandlung der Hefenernte ist nun eine überaus wichtige Arbeit. Der Brauer muß hier eine Trennung verschiedener Hefenrassen vornehmen, u. zw. auf Grund der „Schichtenbildung“ (natürliche Reinzucht). Die Schichtenbildung kommt in folgender Weise zustande. Unmittelbar nach dem Anstellen der Würze beginnt die Hefentätigkeit. Durch die entwickelte Kohlensäure wird die Hefe in der Flüssigkeit schwebend erhalten. Es sinken nur die Zellen zu Boden, die aus Mangel an Lebenskraft oder durch mechanische Vermengung mit Hopfenharz an der Gärbarkeit verhindert sind, und weiter die Hefenrassen, denen das Klima der Umgebung nicht zusagt. Aus diesen und dem sich absetzenden Trub besteht die Bodenschicht.

Inzwischen entwickelt und vermehrt sich die übrige Hefe im Stadium der steigenden Gärung, sie reift, es tritt Bruch und Klärung ein, und es bildet sich eine zweite Schicht, die Kernhefe.

In der Zeit der fallenden Gärung tritt keine Hefenvermehrung mehr ein; in der Flüssigkeit schweben noch normale Hefenzellen, die infolge von ungenügendem Zusammenballen sich nicht absetzen konnten, und gegebenenfalls wilde Hefen, die sich jetzt frei entwickeln können. Schließlich setzen sich auch diese bis auf die Nachzügler zu Boden und bilden die dritte Schicht, bestehend aus leichter Hefe.

Wenn das Bier schlauchreif ist, hat sich die Hefe in vier Teile zerlegt: Die noch im Bottichbier schwebenden Zellen kommen ins Lagerfaß und haben hier die Nachgärung zu besorgen. Von der Bodenhefe wird die oberste Schicht abgestrichen und entfernt. Die mittlere Schicht, die Kernhefe, wird als Anstellhefe verwendet und die unterste, trubhaltige Schicht wird wie die oberste beseitigt. In dieser mit der Schichtenbildung rechnenden Arbeitsweise haben wir ein System der natürlichen Reinzucht vor uns.

Die Obergärung.

Früher war die Obergärung allgemein gebräuchlich. Später wurde sie durch die Untergärung ganz in den Hintergrund gedrängt und hielt sich nur noch für einige Spezialbiere, deren Produktion aber auch immer mehr zurückging. Im letzten Jahrzehnt hat die Obergärung auch in den Ländern, in denen die Untergärung dominiert, wieder an Umfang gewonnen; in Österreich trifft man die Obergärung nur höchst selten; in Deutschland, Frankreich und Belgien werden viele Lokalbiere auf Obergärung erzeugt; in England wird fast ausschließlich auf Obergärung gearbeitet.

Die obergärigen Biere unterscheiden sich im Geschmack von den untergärigen, doch stellt man auch stellenweise Lagerbiere auf Obergärung von guter Qualität her. Die Obergärung hat gegenüber der Untergärung eine Reihe von Vorteilen; die obergärigen Biere lassen sich ohne Zuhilfenahme von Eis oder künstlicher Kälte erzeugen; ihre Herstellung ist eine rasche und leichtere; sie brauchen nicht erst Wochen und Monate in kalten Kellern zu lagern, sondern sind oft schon nach einigen Tagen verkäuflich. Sie sind aber, abgesehen von den sehr stark eingebrauten englischen obergärigen Bieren, weniger haltbar als die untergärigen.

Die Rohstoffe für die Herstellung obergäriger Biere sind dieselben wie die für die Bereitung der untergärigen Lagerbiere benutzten; außerdem wird für gewisse obergärige Biere (Süßbiere) noch Zucker, für das Berliner Weißbier und das Grätzer Bier Weizenmalz verwendet. Zur Gewinnung der Würze können die Maischverfahren, die für das untergärige Bier geübt werden, auch benutzt werden; doch arbeitet man vielfach „auf Infusion“, also ohne Maischekochen.

Das Eigenartigste bei der Herstellung obergäriger Biere ist die Gärführung: die Obergärung. Sie wird durchgeführt mit einer besonderen Art von *Saccharomyces cerevisiae*, der obergärigen Bierhefe. Das charakteristische Merkmal der obergärigen Hefe ist die Ausscheidung derselben nach oben, der sogenannte Auftrieb bei der Gärung. Dabei hängt es von vielen durch die Hand des Praktikers zu regelnden Faktoren ab, ob die ganze Hefe ausgestoßen oder ob ein verschieden großer Teil, statt auf der Oberfläche der Gärflüssigkeit, auf dem Boden des Gärgefäßes abgesondert wird.

Die obergärige Hefe setzt, zum Unterschied von der untergärigen, die bei der Gärung nur kleine Sproßverbände mit höchstens vier Zellen bildet, Sprossen in großer Zahl an, bis zwanzig in einem Verbands, der sich nur schwer in seine einzelnen Glieder trennt und nach vollendeter Vermehrung der Zellen noch im Zusammenhang bleibt.

Außer durch den Auftrieb sind die obergärigen Hefen noch durch einige andere Merkmale charakterisiert: sie vergären Melitriose nur teilweise, während untergärige Hefen sie vollständig vergären. Auf Grund dieser Eigenart können sie im „EINHORNschen Saccharometer“ nachgewiesen werden. (Siehe SCHÖNFELD, Die Herstellung obergäriger Biere, S. 33.) Im Würzestrichpräparat in der Hefekammer wachsen die obergärigen Brauereihefen meistens in ziemlich regelmäßig verzweigten Sproßverbänden, die länger als die untergärigen ihren festen Zusammenhang behalten, wie sie auch, wie bereits erwähnt, im Bier in sehr verzweigten, lange zusammenhaltenden Sproßverbänden wachsen, bis 20 Zellen in einem Verband, gegen 4–5 Zellen bei der untergärigen Hefe. Obergärige Bierhefen zeigen beim Verrühren mit Wasser auf dem Objektträger nur mäßige, manchmal sogar gar keine flockige Beschaffenheit, im Gegensatz zu den stark Flocken bildenden untergärigen Bierhefen. Im Bier aber können sie sich zu außerordentlich grobgriesigen und grobflockigen Klumpen zusammenballen und den schneidigsten Bruch geben. Die obergärigen Bierhefen verlieren im Ruhestand, z. B. bei der Lagerung, ihren Zymasegehalt viel leichter als die untergärigen und erleiden auch viel schnellere Verflüssigung durch die Bildung tryptischer Enzyme und deren Einwirkung auf die protoplasmatischen Eiweißstoffe des Zelleninhaltes. Im gärenden Bier tritt viel weniger ein Zymasezersetzungsprozeß ein. Die Hefen bleiben haltbarer und gärkräftiger, als im Zustand der freien Aufbewahrung, gepreßt oder flüssig. Die Haltbarkeit nimmt im fortschreitenden Grade mit der Steigerung der Temperatur ab, da die Zerstörung der Zymase und besonders des Protoplasmas durch Eiweißspaltende Enzyme mit steigender Temperatur wächst; sie müssen daher möglichst kalt aufbewahrt werden. Die obergärigen Brauereihefen Deutschlands gehören teils dem Typus FROHBERG an (hochvergärend), teils dem Typus SAAZ (niedrigvergärend).

Zur Durchführung einer Obergärung sind besondere, Auftrieb erzeugende obergärige Hefen erforderlich, die ebenso wie die Gärung selbst nach sachgemäßem Verfahren behandelt werden müssen, wenn das obergärige Gärungsbild in vollendeter Form zur Entwicklung kommen soll. Dabei hat sich die Behandlung von Hefe und Gärung auf die möglichste Fernhaltung von Bakterieninfektionen, auf den Schutz vor zu weitgehender Abkühlung und auf die Ausschaltung aller derartigen Faktoren zu richten, die das Auftriebsvermögen und die Vermehrung der Hefe hemmen.

Die Obergärung vollzieht sich meistens bei höheren, vielfach aber auch bei ebenso niedrigen Temperaturen, wie die Untergärung. Die Grenzen nach unten und oben sind etwa 8 und 25°. Weiter nach unten in der Temperatur zu gehen, verbietet sich aus dem Grunde, weil dann die Auftriebsfähigkeit der Hefe zu stark beschränkt wird. Für Biere, die möglichst niedrig vergären sollen oder auch einer längeren kalten Lagerung unterworfen werden, wird vorteilhaft eine niedrige Gärtemperatur (10–14°) gewählt. Für Biere von hoher Vergärung kann besonders eine mittlere Gärtemperatur (15–18°) angewendet werden. Höhere Gärtemperaturen sind vielfach bei der Faßgärung erforderlich und finden teilweise bei manchen Spezialbieren, z. B. beim Berliner Weißbier, sodann in manchen englischen Stoutbrauereien Anwendung, stellen sich aber auch vielfach ungewollt zur heißen Jahreszeit ein, wenn keine Vorrichtungen zur Kühlung vorhanden sind.

Der Gebrauch sehr hoher Gärtemperaturen vermindert das Flockenbildungsvermögen, die Hefe kommt lockerer zur Ablagerung und die Klärung des Bieres wird verlangsamt; außerdem aber wird auch der Bakterieninfektion Vorschub geleistet.

Ein Zurückdrücken der Temperatur nach dem Eintreten bzw. Zurückfallen der hohen Kräusen ist für den Auftrieb der Hefe schädlich und darum zu unterlassen und erst im letzten Stadium der Klärung vorzunehmen; zweckentsprechender ist es, bei der ansteigenden Gärung schon zu kühlen und dadurch einer zu hohen Temperatursteigerung vorzubeugen.

Die Obergärung arbeitet im Unterschiede zur Untergärung mit verschiedenen Gärmethoden, deren Verschiedenartigkeit einerseits durch die Form der Gefäße, andererseits durch die Art der Hefegewinnung und der Ableitung des Austoßbieres bedingt und gekennzeichnet wird. Als Gärgefäße benutzt man entweder Bottiche oder Fässer (Bottichgur oder Faßgur). Die Bottichgur bringt einen besseren Auftrieb und ein vollkommeneres Ausstoßen der Hefe hervor, die nicht mehr in das Bier zurückfällt. Die Folgen sind: bessere Klärung, geringere Satzbiildung, weniger Geläger und geringerer Bierschwand. Bei der Faßgur ist der Auftrieb schlechter, der Hefeaustoß unvollkommener, da sich die Hefe beim Auftrieb an der Wölbung des Fasses stößt, wieder ins Bier zurückfällt und nur allmählich ausgestoßen werden kann, zum erheblichen Teil aber im Bier verbleibt und zu Boden fällt, wo sie sich nur langsam und locker setzt, infolgedessen man stärkeres Geläger und größeren Bierschwand erhält, der umso größer ist, je kleiner die Gärfässer sind.

Die Bottichgärung kann kälter geführt werden als die Faßgärung, da der Auftrieb bei ersterer in kälteren Temperaturen noch verhältnismäßig gut vonstatten geht, wenn für ausreichende Lüftung und reichliche Hefengabe Sorge getragen wird. Bei der Faßgur sind kältere Temperaturen viel weniger anwendbar, weil das Sauerstoffbedürfnis der Hefe nicht ausreichend befriedigt wird. Der Auftrieb wird daher mangelhaft, die Hefe kommt nur schwach zum Ausstoß; das Bier bleibt lange trübe, und die Hefe geht zum größten Teil zu Boden; die Gärung bleibt unzureichend und zieht sich lange hin. Darum ist bei Faßgur höhere Gärtemperatur und kräftige Lüftung vor dem Auftrieb nötig.

Bei gleich hoher günstiger Gärtemperatur und gleicher Hefengabe wird die Vergärung in Bottichen niedriger sein als in Fässern, besonders wenn hochvergärende Hefen zur Anwendung kommen. Bei niedriger Gärtemperatur wird man dagegen bei der Faßgärung eher niedrige Vergärung erhalten als bei der Bottichgur, zumal wenn niedrig vergärende Hefen Anwendung finden, da die durch die niedrige Temperatur und den Mangel an Sauerstoff bei der Faßgur bewirkte Hemmung des Wachstums und der Gärtätigkeit größer ist, trotz der längeren Suspension der Hefezellen, als bei der Bottichgur.

Eine Sonderung der Hefezellen nach ihren natürlichen Eigenarten, nach dem Grad ihres Wachstums- und Auftriebsvermögens, nach Gärkraft und Schwere u. s. w. kann bei der Faßgur nicht stattfinden, da mit dem aus dem Spundloch ausgestoßenen Bier zugleich alle in dem betreffenden Bierquantum enthaltenen Hefen ausgeworfen werden und sich in dem Auftrieb restlos durcheinandermischen.

Die Bottiche sind besser reinzuhalten als die Fässer; die Schwandung an Bier ist bei der Bottichgur geringer als bei der Faßgur; die Biere klären sich in Bottichen schneller und besser, die Hefen kommen vollständiger zum Ausstoß als in den Fässern. Die Biere und Hefen sind bei der Faßgur dadurch auch noch mehr Infektionen ausgesetzt, als sie beim Überfließen über die äußere Faßwandung die am Fasse anhaftenden Infektionskeime leicht in sich aufnehmen.

Faßgur kann nur empfohlen werden in kleinen Betrieben mit schwachem Absatz; bei überständigem, d. h. nicht rechtzeitig an die Kundschaft abgegebenem Bier ist das Bier im Faß besser geschützt als auf dem Bottich, es hält die Kohlensäure fester als das Bottichbier, und die Gärung dauert länger an als auf dem Bottich, infolgedessen das Bier nicht so rasch an Kohlensäure verarmen kann.

Sonst, bei schnellem Umsatz und großer Produktion, ist die Bottichgur empfehlenswerter. Bei manchen obergärigen Bieren ist es von jeher üblich gewesen, darnach zu arbeiten, ohne daß sich gerade eine Notwendigkeit dafür herausgestellt hätte. Es gibt aber Biere, z. B. das Berliner Weißbier, bei deren Herstellung Bottichgur unbedingt angewendet werden muß.

Die Obergärung darf nicht kalt geführt werden, da die Gärung dann nicht in der für eine regelmäßige Betriebsführung erforderlichen Weise verlaufen und die Hefe nicht zur ausreichenden Neubildung von Zellen, Gärkraftbetätigung und Ausscheidung aus dem Bier kommen kann. Zur Durchführung der Gärung sind deshalb verhältnismäßig hohe Temperaturen notwendig, die indes in Einzelfällen wieder sehr stark voneinander abweichen können, je nachdem es im Hinblick auf die Qualität des betreffenden Bieres erwünscht oder zulässig ist. Die passendsten Temperaturen liegen zwischen 12 und 22°. Biere, die sehr hoch vergären sollen und deren Eigenart es zuläßt bzw. erfordert, wie z. B. englische Biere, werden warm gegoren. Ebenso fordert Berliner Weißbier, wenn es einen hohen Grad von Schärfe und Säure erhalten soll, eine warme Gärführung. Biere, die nur schwach vergären sollen, werden kälter geführt, ebenso solche, die kalt gelagert und filtriert in den Konsum gebracht werden sollen; bei diesen können Gärtemperaturen von 8 bis 12° angewendet werden, wie sie vielfach bei der Untergärung auch üblich sind und hier als warme Gärführung bezeichnet werden.

Von einer Kühlung des gärenden Bieres sieht man bei der Obergärung zweckmäßig ab, da sie die Hefe in ihrer Auftriebsbewegung hemmt und der Klärung und Bruchbildung hinderlich ist, wenn die Kühlung in der zweiten Hälfte der Gärung erfolgt. Man kühlt am besten den Gärraum entsprechend und läßt die Gärung sich ungehindert entwickeln.

Die Gärzeiten wechseln je nach der Stärke des Bieres, sind aber von verhältnismäßig kurzer Dauer, was einesteils eine Folge der wärmeren Gärführung, andererseits, u. zw. in wesentlicherem Maße, eine Folge der schnelleren Entwicklung und Ausreifung der obergärigen Hefezellen ist, die bei den höheren Temperaturgraden ihr Wachstum viel früher zum Abschluß bringen als die untergärigen. Die Gärdauer bewegt sich in den Grenzen zwischen zwei und sieben Tagen.

Die Obergärung vermag alkoholärmere Biere zu liefern als die Untergärung, da es obergärige Hefen gibt, die sich durch die Behandlung in der Praxis derart akklimatisieren und beeinflussen lassen, daß sie abnorm niedrige Vergärung (25–30% scheinbarer Vergärungsgrad) erzeugen. Mit Hilfe der Obergärung ist man daher auch imstande, Biere mit höherem Extraktgehalt, mit sehr viel unvergorenem Zucker, d. h. Biere mit erheblich süßerem Geschmack, zu erzeugen, als bei der Untergärung. Der Obergärung kommt daher insofern eine wesentliche Bedeutung zu, als sie in Fällen niedriger Vergärung ein extraktsparendes Mittel darstellt, das dem Brauer die Möglichkeit an die Hand gibt, Biere von ungewöhnlich hohem Extrakt zu bereiten, ohne daß dazu abnorm hochprozentige Würzen benötigt werden, andererseits Bier von einem so niedrigen Alkoholgehalt, wie es bei der Untergärung nicht möglich ist.

Die obergärigen Biere sind im Geschmack weicher und milder als die untergärigen, was nicht nur auf das für erstere meistens geübte Infusionsmaischverfahren, sondern auch auf die höheren Gärtemperaturen und die Besonderheit der obergärigen Hefen zurückzuführen ist.

Die Hefengabe erfolgt bei der Obergärung in derselben Menge und Art wie bei der Untergärung. Wie bei dieser unterscheidet man auch verschiedene Gärstadien. Bei der Bottichgärung kommt die Gärung ebenso an, wie bei der Untergärung. Die Würze überzieht sich mit einem weißen Schaum, sie „rahmt“. Im zweiten Stadium wird der Schaum dichter, er hebt sich und erhält ein gekräuseltes Aussehen; er wird klebrig und dunkel, es werden größere Mengen Hopfenharz ausgeschieden: „Hopfentrieb“. Im dritten Stadium erfolgt der „Hefentrieb“. Die Hefe tritt an die Oberfläche, bildet zunächst einen lockeren blasigen Schaum, die Blasen zeigen milchige Trübung und fettartigen Glanz. Die Hefe, falls sie nicht, wie es vielfach geschieht, des öfteren abgenommen wird, fällt schließlich zu einer kompakten, lederartigen, festen Schicht, die gleichsam wie eine Decke das Bier abschließt, zusammen: letztes Stadium. Das Bier klärt sich nun.

Bei der Faßgur ist der Gärverlauf ein etwas anderer. Im ersten Stadium der Gärung — dem Hopfentrieb — werden mit dem Bier die bitteren Hopfenharze und Eiweißstoffe aus dem Spundloch ausgestoßen. Das Bitterbier wird in untergestellten Wannen oder Rinnen gesammelt. Alsdann folgt der Hefentrieb, der Ausstoß der Hefe in Form eines weißgelben Schaumes. Durch Nachfüllen mit dem Bitterbier oder fertigem Bier ist das Faß stets spundvoll zu halten, damit der Ausstoß der Hefe möglichst vollständig vonstatten gehen kann. Das bisher mit dem Spund etwas nach vorn geneigte Faß wird nach Beendigung des Auftriebs geradegelegt. Der Hefenausstoß läßt mehr und mehr nach; das Bier beginnt sich zu klären. Schließlich bildet sich eine feste lederne Hefenhaube, das Zeichen, daß keine Hefe mehr nach oben treibt und daß die Hauptgärung beendet ist.

Das Ausfließen von Bier und Hefe über die Faßwandung führt zu mancherlei Unzuträglichkeiten (Infektion, Bierverlust, größeren Reinigungsarbeiten). Diese Übelstände können durch zweckmäßige Aufsätze auf das Spundloch beseitigt werden, z. B. durch gebogene kupferne Rohre, die Hefe und Bier direkt in eine Rinne ableiten (BURTON-System), oder durch weite, zylindrische, mit Deckel versehenen Gäraufsätze, in denen sich Bier und Hefe sammeln (KASTNERSche Gäraufsätze).

Die Nachgärung wird bei den obergärigen Bieren in verschiedener Weise, je nach den örtlichen Gewohnheiten, Wünschen der Konsumenten oder Eigenarten des Bieres gehandhabt.

In manchen Gegenden wird das Bier vom Bottich auf Lagerfässer von 10 bis 15 hl Inhalt geschlaucht, wird 10–14 Tage bei kühler Temperatur gelagert und nach 1–2tägiger Spundung abgezogen. Das blankgewordene Bier wird alsdann mit hefehaltiger Würze (Kräusenbier) zu 2–4% versetzt und auf Flaschen oder Gebinde abgefüllt, wo es nach einigen Tagen feurigen Glanz und kräftigen Trieb erhält.

Einige Spezialbiere am Rhein (Kölnische Weiße) werden wie untergärige Biere behandelt, im Keller bei 4–5° gelagert und gespannt und nach mehrwöchiger Lagerung durch ein Filter blank abgezogen. Dasselbe geschieht mit einigen nicht säuerlichen Weißbieren, die kalt gelagert, geklärt, filtriert und dann mit einem kleinen Zusatz von Kräusenbier auf Flaschen gefüllt werden. In anderen Gegenden wird das Bottichbier oder Faßbier nach der Hauptgärung sofort auf Fässer oder Flaschen gefüllt und einer Nachgärung unter Druck überlassen, wobei es schon in zwei bis drei Tagen konsumreif sein kann. Stark gehopfte Weizenmalzbieren, die an sich schwer klar werden, erhalten beim Abfüllen vom Bottich einen Zusatz von Klärmitteln und werden mit diesen zugleich auf Tonnen- oder Stückfässer abgezogen, in denen sie einige Tage, zum Teil unter Spund liegenbleiben, ehe sie auf Flaschen oder Transportgebände abgefüllt werden. Je nach der Höhe des Kräusenbierzusatzes, der beim Abfüllen zugegeben wird, sind sie nach 8–14 Tagen oder auch erst nach mehreren Wochen konsumfähig.

Bei der Faßgur werden die Fässer nach beendeter Hauptgärung zugeschlagen und zum Wirt transportiert, der es nach einigen Tagen ansticht.

Klärmittel werden nur in beschränktem Maße benutzt, u. zw. nur bei den Bieren, von denen eine besondere Glanzfeinheit verlangt wird. Weißbiere, Süßbiere, Einfachbiere werden nicht künstlich geklärt. Als Klärmittel kommt hauptsächlich Hausenblase in Anwendung, die zur Hälfte ihres Gewichtes mit Weinstein säure versetzt, in einigen l Wasser 1–2 Tage bis zur vollständigen Quellung geweicht, dann mit einem Besen geschlagen und durch ein Sieb abgeseiht wird. Auf die Tonne Bier wird ein Zusatz von 2–4 g Hausenblase gegeben.

Auch bei der Obergärung hat die Hefereinzucht und die Verwendung reingezüchteter Hefen Eingang gefunden, besonders bei den Bieren, die Haupt- und Nachgärung mit einer und derselben Hefenrasse durchführen. Bei Bieren, deren Nachgärung durch besondere (wilde) Hefen, die hierdurch gewissermaßen auch zu Kulturhefen werden, durchgeführt wird, deren Gärungsprodukte mit zur Eigenart des Bieres beitragen, hat sich die Reinzucht gar nicht oder nur selten eingeführt; das gilt insbesondere für die englischen Biere. Zur Reinerhaltung der Hefe im laufenden Betrieb müssen auch die Gesetze der natürlichen Reinzucht befolgt werden, wie bei der Untergärung. Die obergärige Hefe schützt die warme Gärführung sehr weitgehend vor Infektion durch wilde Hefe, die eine ausgesprochene Kalthefe ist. Allerdings sind die warmen Gärtemperaturen dem Aufkommen von Bakterieninfektionen sehr förderlich, und die obergärigen Biere kranken denn auch im allgemeinen viel mehr an Bakterientrübungen und ihren Folgen als an Hefetrübungen. Auch die obergärigen Hefen unterliegen bei der Gärung in ähnlicher Weise der Sonderung nach bestimmten Eigenschaften, wie die Hefen der Untergärung, allerdings nicht auf Grund der Schichtenbildung, sondern der zeitlichen Folge des Auftriebes, da auch hier die Rasseeigenschaften zu einer zeitlich verschiedenen Aussonderung, d. h. zu zeitlich verschiedenem Auftrieb führen; der mittelste Auftrieb bildet die sog. „Kernhefe“, die reinste Hefe, die weiter benutzt wird. Die Faßgur schließt eine derartige Sonderung der Hefe weitgehend aus.

Obergärige Biertypen. Es gibt eine ganze Reihe von obergärigen Bieren, die untereinander grundverschieden sind: das säuerliche Bier (Berliner Weißbier), das Süßbier oder Einfachbier (Malzbier, Caramelbier), das rauchig bittere Bier (Grätzer Bier), das lagerbierähnliche Bitterbier (Kölnisches Weißbier) und noch eine Reihe von Spezialbieren (Provinzweißbier, Erntebier, Lichtenhainer Bier, Leipziger Gose). Die Herstellung einiger der wichtigsten und bekanntesten dieser Biere kann nur kurz skizziert werden.

Berliner Weißbier. Es wird aus einem Gemisch von Gersten- und Weizenmalz (1:2) hergestellt; Maischverfahren: Dekoktion oder Infusion. Die Würze wird — und das ist eine Eigenart gerade dieses Bieres — nicht gekocht. Gehopft wird es nur mäßig ($\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Pfund Hopfen auf den Zentner Malz). Der Hopfen wird, da keine Hopfenwürze gekocht wird, vorher mit Wasser in der

Pfanne gekocht und dann zur Maische zugemaischt. Die gekühlte Würze wird in großen Stellbottichen bei 16–19° mit Hefe angestellt und nach 8–12 Stunden auf kleinere Bottiche verteilt. Die Stellhefe ist nicht die übliche, sondern ein Gemisch von Hefe- und Milchsäurebakterien, die sich bei der Gärung gleichmäßig fortpflanzen und schließlich als Hefentrieb nach oben steigen. Das Weißbier ist infolge der lebhaften Gärtätigkeit der Milchsäurebakterien stark sauer; der Säuregrad richtet sich nach den Gärtemperaturen, je höher diese sind, umso saurer wird das Bier; desgleichen die Behandlung der Auftriebhefe: Frühabnehmen derselben führt mehr zum Zurückdrängen der Milchsäurebakterien und zur Bildung geringerer Säuremenge.

Nach Beendigung der Bottichgärung wird das Bottichbier auf einem Sammelbottich mit hefehaltiger Würze im Verhältnis von 2–4:1 verschnitten und dann entweder in der Brauerei oder beim Wirt auf Flaschen abgezogen, auf denen es reift. Nach 1–3 Wochen ist es konsumfähig. Das Weißbier ist stets hochvergoren. Es fällt leicht gewissen Krankheiten anheim, die insbesondere durch Bakterien verursacht werden: Der Essigstich, verursacht durch die Entwicklung von Essigbakterien, das „Langwerden“ (Schleimigwerden), hervorgerufen durch Schleimpediokokken. Die Schleimbildung verliert sich nach einiger Zeit, die Schleimbakterien gehen zu Boden und der Schleim löst sich durch die Wirkung der Bakterienenzyme wieder auf. Diese wieder normal gewordenen Biere sind oft besser und aromatischer als die gesund gebliebenen. Das „Rotwerden“ des Weißbieres wird durch die Oxydase des Bieres, ein aus dem Malz stammendes Ezym, bewirkt und wird begünstigt durch die Verwendung von Brauwasser, das salpetersaure oder salpetrigsaure Salze enthält, durch Malz mit hohem Eiweißgehalt und durch kalte Gärführung.

Eine besondere Weißbierspezialität ist die „Märzweiße“; sie wird besonders stark (12–14%) eingebraut und kommt unverdünnt auf die Flasche, auf der sie monate-, ja jahrelang oft in Sand oder Erde eingegraben lagert; sie ist ein infolge ihres weinsäuerlichen Geschmacks und ihres weinähnlichen Aromas sehr geschätztes Getränk.

Das „Kölnische Weißbier“ ist ein dem Lagerbier ähnliches, in Westdeutschland in großem Maße gebrautes und getrunkenes, goldfarbiges, 9%iges Bitterbier, das mit 10° angestellt, nach 6- bis 7tägiger Gärung mit schönem Bruch geschlaucht, in großen Lagerfässern bei 6° einer Nachgärung unterworfen, mit Spänen geklärt und filtriert zum Ausstoß kommt. Es ist sehr stark gehopft. Bis 3 Pfund Hopfen pro Zentner Malz werden mit Würze gekocht und bis etwa 1 Pfund Hopfen wird in gebrühtem Zustand samt Brühwasser dem Bier aufs Lagerfaß zugegeben, wodurch es ein intensives Bitter annimmt und einen kräftigen Hopfengeruch erhält.

Das „Grätzer Bier“, früher auf die Stadt Grätz in Posen beschränkt, jetzt in vielen Brauereien Deutschlands als Spezialbier gebraute Bierart. Es wird aus Weizenmalz hergestellt, das auf der Darre mit dem Rauch schwelenden Eichenholzes geräuchert wurde (Rauchmalz); es hat daher einen Rauchgeschmack. Die Würze wird etwa 7%ig nach dem Infusionsverfahren hergestellt; gekocht wird sie mit ca. 3 Pfund Hopfen auf den Zentner Malz. Die Gärung, ausschließlich Bottichgärung, ist in 3 Tagen bei 15–19° beendet. Das vergorene Bier wird mit Hausenblase geklärt, auf Tonnenstücke zum Blankwerden abgefüllt und nach 2–3 Tagen mit einem Zusatz von 2–5 % Kräusenbier auf Flaschen gebracht. Nach einigen Wochen ist das Bier trinkreif; es ist hochglänzend und schneidig, von pikantem, prickelndem, intensiv durch Rauch und Hopfen gewürztem Geschmack und einem mit der Länge der Zeit zunehmenden aromatischen Geruch. Es ist trotz schwacher Stammwürze und geringer Vergärung (50% scheinbar) von ganz außerordentlicher Haltbarkeit. Grund dafür sind die hohe Hopfengabe und die kreosotähnlichen Stoffe des Rauchmalzes, beides starke Bakteriengifte.

Malzbier, Süßbier, Caramelbier etc. Ihr gemeinsames Merkmal ist ein verhältnismäßig süßer, von Hopfenbitter freier Geschmack; sie sind in der Stärke wesentlich verschieden voneinander, sie werden z. T. nur aus Malz, z. T. auch unter Zusatz von Zucker hergestellt. Den Namen „Malzbiere“ dürfen sie im übrigen nur dann führen, wenn mindestens 15 kg Malz auf das hl Bier verwendet wurden. Das für diese Biere verwendete Malz ist hochabgedarrtes Münchener Malz mit einem erheblichen Zusatz (10%) von Caramel- und Farbmalz oder Farbebier bzw. Zuckercouleur. Als Maischverfahren dient am besten ein wenig Zucker lieferndes (Springmaisprinzip), die Hopfengabe ist gering ($\frac{1}{4}$ – $\frac{3}{4}$ Pfund pro Zentner Malz), als Hefe werden zweckmäßig niedrig vergärende Bruchhefen verwendet; die Gärung darf nicht zu warm geführt werden, alles im Interesse einer niedrigen Vergärung. Die Lagerung ist eine kurze. Faßbiere werden kalt gelagert, gespundet und filtriert; beim Abziehen erhalten sie vielfach einen Zuckerzusatz von 2–3 kg pro hl. Auf Flaschen wird das Bier meist mit Hefe gefüllt, also unfiltriert, damit es noch nachgären und „Trieb“ erhalten kann. Ist dieser vorhanden, so werden die Flaschen bei 55–60° pasteurisiert.

Die „Einfachbiere“ werden 4–7% stark eingebraut, entweder aus Malz allein oder unter Mitverwendung von Zucker, letzteres besonders bei Mitverwendung der „Nachgüsse“ aus stärkeren Lagerbieren. Sie werden warm vergoren (Bottichgur oder Faßgur), entweder sofort auf Transportgebäude zum Ausschank abgefüllt, oder erst auf dem Lagerfaß im kalten Keller bis zu 2–3 Wochen gelagert, dann mit „Kräusenbier“ versetzt an die Kundschaft abgegeben, die sie teils vom Faß verzapft, teils auf Flaschen füllt und nachreifen läßt. Hierher gehört auch das als Jung- oder Frischbier literweise von den Brauereien verkaufte Einfachbier, das weiter nichts ist als relativ dünne Würze, die kurz vor dem Verkauf mit etwas Hefe versetzt wurde, die nach dem Abziehen des Bieres auf Flaschen durch den Konsumenten die Nachgärung und Flaschenreife bewirkt.

Provinz-Weißbier, Münchener Weißbier wird im Gegensatz zum Berliner Weißbier ohne Mitverwendung von Milchsäurebakterien nur mit Hefe vergoren, bei 5–7° gelagert, mit Spänen geklärt, blank filtriert und mit etwas „Kräusenbier“ auf Flaschen gezogen. Es muß feurigen Glanz haben und im Glase moussieren. Die Verwendung von etwas Weizenmalz und schwach geräuchertem Gerstenmalz macht dieses Bier äußerst wohlschmeckend und pikant.

Lichtenhainer Bier ist ein schwach säuerliches, rauchig schmeckendes, helles, dem Berliner Weißbier ähnliches Getränk von geringem Kohlensäuregehalt. Es wird aus geräuchertem Gerstenmalz hergestellt und erhält den säuerlichen Geschmack nicht schon bei der Hauptgärung, wie das Berliner Weißbier, sondern erst durch die sich nachträglich entwickelnde Infektion mit Milchsäurestäbchen, die in der sehr schwach gehopften und nur kurz gekochten Würze bzw. dem Bier fortpflanzungsfähig sind. Das Bier ist meistens trüb, wird jung getrunken, ehe es schon richtigen Säurecharakter bekommen hat und hauptsächlich vom Faß geschenkt.

„Gosebier“ ist ein obergäriges, säuerlich-salzig schmeckendes Bier, das nur noch in Leipzig, Halle und Umgebung hergestellt wird. Verwendet wird zu seiner Herstellung nur Luftmalz, also nur an der Luft getrocknetes, nicht gedarrtes Malz aus Gerste, Weizen und Hafer. Es erhält einen Zusatz von Kochsalz und von als Geheimnis gewährten Gewürzkräutern. Die Würze wird nicht gekocht; Hopfen wird nur in geringer Menge verwendet. Auf dem Bottich und der Flasche vollzieht sich eine Milchsäuregärung. Es kommt entweder in offenen Flaschen (sog. Bocksbeutelflaschen) oder in gewöhnlichen Patentflaschen zum Verkauf. In der offenen Flasche bildet sich ein natürlicher Verschuß durch die emporsteigende und im Flaschenhals sich verdichtende Hefe. Neuerdings arbeitet man bei der Goseherstellung auch mit Darmmalz und nicht mit spontaner, sondern künstlicher, geregelter Milchsäuregärung.

„Broyhan“ ist ein obergäriges, dunkles, schwach vergorenes, schwach gehopftes, aus Gersienmalz und Weizenmalz hergestelltes Bier, das hauptsächlich in der Provinz Hannover gebraut wird.

„Danziger Jopenbier“, ein „Bier“ von sirupartiger Beschaffenheit, stark dunkler Farbe und süßem Geschmack. Es wird aus 50–55% igen Würzen mit wenig Hopfen hergestellt. Es wird nicht mit Hefe angestellt, sondern unterliegt einer langsam verlaufenden Selbstgärung, bei der nur sehr wenig Alkohol erzeugt wird. Vor dem Versand wird es durch Beutel filtriert; es ist von jahrelanger Haltbarkeit und fast vollkommen organismenfrei; es wird nicht unvermischt, sondern nur mit Bier oder Wasser vermischt genossen.

Englische Biere. 1. Ale. Wie alle englischen Biere auf Infusion mit sehr hoher Einmischtemperatur gemaischt. Von lichter Farbe, aus hellem Malz, teils unter Mitverwendung von Zucker, Mais und Reis gebraut. Die Würze wird mit Hopfen (reichliche Hopfengabe) gekocht. Die Gärung wird teils in Bottichen, teils in Fässern warm durchgeführt; es vergärt sehr hoch. Nach der Hauptgärung wird es mit Hausenblase geklärt, mit dieser und einem Zuckerzusatz auf Transportgebinde gebracht und nach einigen Tagen konsumiert. Wird es eingelagert, so erhält es für die Nachgärung einen kleinen Zuckerzusatz („Priming“). Bei der Nachgärung sind wilde Hefen beteiligt; deswegen hat sich die Hefereinzucht in England nicht einführen können. Dem Bier wird aufs Transportfaß meistens noch vorher Hopfen zugegeben, der dem Bier einen besonderen Hopfengeschmack gibt und mit Hilfe seiner Diastase die Dextrine abbaut und vergärungsfähig macht.

Man unterscheidet zwei Sorten Ale: a) Pale Ale, sehr licht, sehr stark gehopft (bis zu 5 Pfund auf den Zentner Malz); b) Mild Ale, etwas dunkler, weniger gehopft, milder schmeckend. Besonders berühmt und anerkannt sind die Alebiere aus Burton on Trent, die aus einem sehr harten, gipsreichen Wasser hergestellt sind. Das Ale wird mit Stammwürzen von 14–25% eingebracht.

2. Porter, ein tiefschwarzes, alkohol- und extraktreiches Bier. Als Porter kommen namentlich die mit 12–16% Stammwürze eingebrauten dunklen Biere in den Verkehr, während die stärkeren Sorten (bis 25%) mit dem Namen „Stout“ bezeichnet werden. Die nach Deutschland eingeführten Porterbiere (Stout) sind Biere von 20–21% Stammwürze. Sie werden meist unter Mitverwendung von Reis, Mais und Zucker hergestellt. Die Gärung wird warm geführt, bis zu 25°. Die Hopfengabe beträgt 2–3 Pfund auf den Zentner Schüttung. Auch wird oft noch Hopfen trocken auf das Faß „nachgestopft“. Die Schankbiere haben eine kurze, die Exportbiere eine lange Lagerzeit. Sie besitzen einen weichen, vollmundigen, süßen und pappigen Geschmack, der durch den hohen Gehalt des Brauwassers an Kochsalz und Glaubersalz bedingt ist. Zur Hervorbringung der tiefdunklen Farbe wird Caramelmalz, Farbmaltz und Zuckercoleur verwendet. Die Nachgärung wird durch Nachgärungshfen bewirkt, von denen HYTEL CLAUSSON eine, die Torula Bretanomyces, isoliert und näher studiert hat; sie spielt für die Erzeugung des charakteristischen Geschmacks des Porters eine maßgebende Rolle. Hefereinzucht hat sich auch bei der Herstellung des Porterbieres nicht eingebürgert.

Belgische Biere (Lambic-, Mars-, Faro-, Petermann- und Löwenbier). Die Eigenart dieser Spezialbiere äußert sich im Geschmack, Aussehen und anderen charakteristischen Eigenschaften, deren Entstehung auf die Verwendung von besonderen Rohstoffen, auf die Eigenart der Sud- und Gärführung bzw. Lagerung zurückzuführen ist. Lambic, Mars und Faro sind dunkel, sehr säuerlich, stark bitter und hart, von feinem weinigen Geruch. Petermann- und Löwenbier sind hell, schwach säuerlich, dem Berliner Weißbier ähnlich. Zur Herstellung werden Gerstenmalz, meist als Luftmalz mit den Keimen zusammen, 40–50% ungemälzter Weizen, z. T. auch etwas Hafer und Buchweizen verwendet. Die Sudführung ist ein gemischtes Infusions-Dekoktionsverfahren. Die Würze wird bei Lambic und Mars 8–12 Stunden mit 1 Pfund Hopfen auf das hl gekocht, während bei Löwen- und Petermann-Bier nur ein Teil der Würze gekocht wird, der andere dagegen direkt aufs Kühlschiff gebracht wird. Die Gärung ist bei Lambic, Mars und Faro eine Selbstgärung, d. h. sie vollzieht sich unter der Wirkung der Hefenorganismen und Bakterien, die sich in den Gärgefäßen angesiedelt haben. Nur selten findet ein Zusatz von Stellhefe statt. Die Gärung setzt erst langsam ein und dauert ungewöhnlich lange; das Bier kommt erst nach 1½–2jährigem Lagern auf offenen Transportgebinden zum Verkauf. Lambic wird mit 12–16% Stammwürze eingebracht, Mars erheblich schwächer, oft aus den Nachgüssen des Lambic; Faro ist ein Verschnitt dieser beiden Biere. Die Biere sind infolge ihres hohen Säuregehaltes sehr haltbar. Petermann- und Löwenbier sind dem deutschen Weißbier ähnlich, verhältnismäßig alkoholarm; sie sind keine Selbstgärungsbiere, sondern werden mit Hefe warm angestellt, sind in wenigen Tagen vergoren und konsumreif.

IV. Das Bier nach der Hauptgärung.

Nach der Hauptgärung ist das Bier noch nicht konsumfähig. Die Gärung ist noch nicht zu Ende; sie setzt sich als sogenannte Nachgärung fort, u. zw. auf den Lagerfässern im Lagerkeller. Hier soll das Bier sich klären und reifen.

Die Lagerkeller müssen trocken, kalt und rein in der Luft sein. Je näher die Temperatur entweder mit natürlichem Eis oder künstlicher Kälte dem Gefrierpunkt ist, umso besser ist es. Kalt gelagertes Bier bindet mehr Kohlensäure und schmeckt frischer als warm gelagertes. Es scheidet auch umso mehr Eiweiß- (Glutin-) Teilchen, die bekanntlich die Träger an Geschmacks- und Geruchsstoffen sind, aus und schmeckt umso feiner, edler, recenter, je länger und je kälter es gelagert hat.

Für die Größe des Lagerkellers ist bestimmend die Produktion, die Länge der Lagerzeit und die Art der Gefäße, die zur Aufnahme des Bieres dienen. Bis vor kurzer Zeit kamen ausschließlich hölzerne Lagerfässer in Betracht, deren Inhalt zwischen etwa 12 und 150 hl schwankt. Diese ergeben eine verhältnismäßig geringe Ausnutzung der Keller, sowohl wegen der eigentümlichen Faßform, als auch wegen ihres beschränkten Inhalts. Neuerdings ersetzt man die hölzernen Lagerfässer bei Kellerneubauten oder Reorganisation der Keller durch eiserne Gefäße von erheblich größerem Inhalt und Formen, die eine weitgehende Raumnutzung gestatten (Lagertanks).

Die Lagerfässer werden aus Eichenholz hergestellt und innen entweder gepicht, paraffiniert oder lackiert. Durch das Pichen, das bei erhöhter Temperatur vorgenommen wird, leiden die Fässer oft Not. An den Stellen, an denen der glühende Pechaufbrennkolben geführt wird, zeigen sie oft verkohlte Stellen, an denen das Pech nicht haftet, das gewaltsam aus seiner natürlichen Wuchsform in die Faßform gepreßte Holz splittert; es entstehen Spalten und Fugen, in die sich Hefe und Eiweiß ablagern, in Fäulnis übergehen und das Bier, das monatelang mit diesen Herden in Berührung bleibt, im Geschmack verderben kann (Kellergeschmack „Hausgeschmack“, „Moicheln“). Auch wirft das Pech, wenn das Faß beim Pichen nicht ganz trocken war, manchmal Blasen, hinter denen sich ebenfalls Fäulnis herde bilden können, die das Bier verderben. Die Überwachung der Lagerfässer muß daher sorgsam geübt werden. Alle diese Nachteile haben die glasemaillierten Lagertanks nicht.

Heutzutage benutzt man als Brauerpech fast ausschließlich das sog. Harzölpech; es ist eine Mischung von möglichst geruchlosem Kolophonium mit Harzölen. Das Pech darf an das Bier keinen Geschmack abgeben (Pechgeschmack), muß an den Wandungen fest haften, ohne bei Erschütterungen abzuspringen. Die Fässer werden entweder von Hand oder mit Pichmaschinen gepicht. Vor dem Befüllen mit Bier werden sie gründlich gebürstet und gewaschen, öfter auch noch mit einem Desinfektionsmittel behandelt, z. B. eingeschwefelt.

Das Verhalten des Bieres auf dem Lagerfaß ist nun von einschneidender Bedeutung für seine Qualität beim Ausstoß. Die Nachgärung soll alsbald einsetzen und in mäßiger Stärke während der Lagerung stetig fortschreiten. Tritt die Nachgärung zu spät und zu träge ein, so besitzt das Bier nicht mehr die genügende Menge vergärbaren Extrakt, es ist auf dem Bottich zu hoch vergoren, oder es ist nicht die genügende Menge guter Hefe als Nachgärungshefe in das Lagerfaß gelangt, das Bier wurde zu „lauter“ geschlaucht. Die wenige Hefe setzt sich bald ab, weil die infolge mangelnder Nachgärung fehlende bewegende Kohlensäure mangelt, es tritt rasch Klärung ein und das Bier, weil kohlenensäurearm, bleibt schal. In solchen Fällen muß künstlich nachgeholfen werden; im ersteren Fall durch Zugabe von unvergorenem „Kräusenbier“, im zweiten von Hefe aufs Lagerfaß.

Es kann auch sein, daß das Bier auf dem Lagerfaß noch genügend Zucker und außerdem auch genügend Hefe enthält und trotzdem nicht nachgären will; in diesem Falle liegen Einflüsse vor, die die Hefe an ihrer Gärtätigkeit behindern. Meistens war in diesen Fällen bereits die Hauptgärung erschwert, indem die Hefe infolge zu hohen Gehaltes der Würze an schleimigen Substanzen oder infolge anderer Ursachen, die zu einer Verschleimung und Verquellung der Hefemembran führten, frühzeitig trotz sonst gesunder Beschaffenheit ihr Diffusionsvermögen verlor und außer Tätigkeit gesetzt wurde. Hier bessert Umpumpen und Schlauchen auf reichlich Späne manchmal den Übelstand etwas, manchmal aber bleibt auch hier nichts weiter übrig, als ein Zusatz von frischer Hefe zu dem zweckmäßig möglichst lauterem Bier.

Ist auf der einen Seite eine träge Nachgärung vom Übel, so wünscht man andererseits auch keine zu stürmische. Diese kann eintreten, wenn das Bier auf dem Bottich nicht weit vergoren und mit viel Hefe geschlaucht wird und dies umso

mehr, je wärmer das Bier und je wärmer die Lagerkeller sind. In solchen Fällen verläuft die Nachgärung zu schnell, der vergärbare Extrakt wird schnell verbraucht, die Hefe verliert allzu rasch ihre Arbeit und geht untätig zu Boden, damit den anderen oft vorhandenen schädlichen Organismen das Feld räumend, was umso bedenklicher ist, als solche Biere infolge der geringeren Kohlsäurebindung im Bier, die unter solchen Verhältnissen im Gegensatz zur langsamen und kalten Nachgärung stattfindet, die Krankheitsorganismen schnell und leicht aufkommen lassen und verderben. Gärt das Bier bei lauterem Schlauchen stetig nach, so ist das ein gutes Zeichen, muß man dagegen mit Rücksicht auf die Nachgärung grüner schlauchen, dann ist das ein ungünstiges Zeichen. „Überlöste“ Malze geben oft mangelhafte Nachgärung, weil sie meist in der Hauptgärung zu hoch vergären und die Hefe sehr reichlich durchfallen lassen, also beim Schlauchen sehr lauter sind. Aber auch „unterlöste“ Malze geben oft Biere mit schlechter Nachgärung, besonders wenn sie obendrein noch fehlerhaft, z. B. zu schnell vermaischt wurden. Würzen, die infolge von Fehlern beim Maischen unverzuckerte Stärke oder jodunnormale Dextrine enthalten, geben oft schlechte Hauptgärung und noch schlechtere Nachgärung; in diesem Falle hilft ein Zusatz von Malzauszug der Gärung weiter.

Früher machte man beim Schlauchen die Lagerfässer voll bis zum Spundloch (spundvoll). Die Nachgärung macht sich in diesem Falle durch das Austreten eines anfänglich weißen, später gelben und schmutzigbraunen Schaumes bemerkbar. Das Bier „sticht“, „stößt“, „käppelt“. Das Käppeln hatte erstlich Bierverluste zur Folge, zweitens verunreinigte der an den Fässern herabfließende Schaum die Faßwände, die leicht schimmelten. Jetzt macht man die Fässer vielfach nicht spundvoll und läßt nicht „stoßen“. Dadurch begibt man sich der Möglichkeit, die Nachgärung an ihren äußeren Erscheinungen zu beobachten; außerdem können die Verunreinigungen nicht „auskäppeln“ und bleiben im Bier. Das ist unter Umständen ein Fehler.

Die „Reifung“ des Bieres auf dem Lagerfaß besteht weniger in dem Ausstoß flüchtiger Geruchstoffe (Jungbukettstoffe), sondern in der Ausscheidung amorpher Eiweißpartikel, die mit Harz und Gerbstoffeiweiß, beides unfeinen, die Zunge nachhaltig belästigenden Geschmacksstoffen, überzogen sind. Der Grad der Ausscheidung dieser Stoffe auf dem Lagerfasse hängt von verschiedenen Faktoren ab: der Temperatur, der Lagerdauer, dem Grad der Nachgärung – je niedriger die Lagertemperatur, je länger die Lagerdauer, je kräftiger und anhaltender die Nachgärung, umso reichlicher sind die Ausscheidungen. Früher gab man allgemein in die Lagerfässer Klärspäne; dieser Brauch ist heute nur noch selten anzutreffen. Das Arbeiten mit Spänen hat seine großen Nachteile: es macht Arbeit, sowohl das Geben als auch das Reinigen der Späne, und bietet eine nicht zu unterschätzende Infektionsgefahr. Es hat aber auch seine großen Vorteile: die Späne regen die Hefe zur kräftigen Nachgärung an und wirken klärend – beides Wirkungen, die, sich ergänzend, auf eine möglichst reichliche Ausscheidung der eben erwähnten, unendlich fein verteilten Körperchen hinauslaufen; die Späne wirken reifend und geschmacksverfeinernd. Die Meinung, daß die Späne nur grobklärend wirkten und deshalb durch das Bierfilter, das heute allgemein in Gebrauch ist und das Bier beim Abziehen blank filtriert, überflüssig gemacht seien, ist nicht allgemein richtig, unrichtig vielmehr bei allen Bieren, die infolge verschiedener Einflüsse, von denen die Beschaffenheit des Brauwassers nicht der letzte ist, reich sind an sich schwer ausscheidbaren, unendlich kleinen Eiweißteilchen.

Die Zuckerzersetzung während der Nachgärung ist eine nur langsame; inwieweit durch die Nachgärung der noch im Bier vorhandene Zucker auf dem Wege der Gärung entfernt werden muß, hängt neben anderem auch von dem Charakter des Bieres ab. Münchener Bier ist ein ausgesprochenes Maltosebier, d. h. es enthält und muß noch enthalten beträchtliche Mengen Zucker; deswegen darf es auf dem Bottich nur relativ wenig vergären und muß die Nachgärung auch nur eine sehr mäßige sein. Das erreicht man durch eine kalte und kurze Nachgärung, wobei man am besten das Bier beim Schlauchen durch einen Zwischenkühler auf Lagerkellertemperatur herabkühlt und den Lagerkeller möglichst kalt hält. Die hellen Biere müssen ihres Charakters und ihrer Haltbarkeit wegen möglichst weit vergoren werden, d. h. dürfen nur sehr wenig unvergorenen Zucker enthalten. Das erreicht man durch höhere Vergärung auf dem Bottich und längere Nachgärung, wobei man das Bier beim Schlauchen, d. h. beim Verbringen ins Lagerfaß nicht durch einen Zwischenkühler auf Lagerkellertemperatur abkühlt, sondern es sich im Lagerfaß von selbst langsam auf diese Temperatur herunterkühlen läßt. Auf alle Fälle aber muß für die Nachgärung des Bieres noch soviel Zucker übrig bleiben, daß sich noch genügende Mengen Kohlensäure entwickeln können, mit denen sich das Bier sättigt.

Beim Verbringen des Bieres vom Bottich auf das Lagerfaß hat es ca. 0,2% Kohlensäure; beim Ausstoß muß es einen Kohlensäuregehalt von 0,35–0,4% haben. Je höher bis zu dieser Grenze der Kohlensäuregehalt des Bieres ist, umso wohlschmeckender, haltbarer und schaumhaltiger ist es. Das Ausstoßbier unterscheidet sich also vom Bottichbier um etwa 0,2% im Kohlensäuregehalt; zur Erzeugung von 0,2% Kohlensäure müssen 0,4% Extrakt vergoren werden; da aber ein großer Teil der bei der Nachgärung gebildeten Kohlensäure entweicht, muß das Bier mit einer größeren Menge vergärbaren Extraktes aufs Lagerfaß verbracht werden; gewöhnlich schlaucht man die hellen Biere mit

einem noch vergärbaren Extrakt von 1% am Saccharometer und vergärt sie dann bis oder bis annähernd zur Endvergärung.

Die Kohlensäure wird im Bier durch Absorption gelöst; es ist nicht ausgeschlossen, daß auch ein gewisser Anteil der Kohlensäure von Bierbestandteilen chemisch gebunden wird; man hat dabei in erster Linie an gewisse Eiweißabbauprodukte aus der Gruppe der Aminoverbindungen zu denken. Die Fähigkeit des Bieres, Kohlensäure zu absorbieren, wird durch dessen Gehalt an Kolloiden (Dextrine, Eiweißstoffe, Hopfenharze, Pektinstoffe) wesentlich erhöht. Die Löslichkeit der Kohlensäure in ein und demselben Bier steigt mit abnehmender Temperatur und steigendem Druck. Man hat also, um möglichst viel Kohlensäure im Bier zu sammeln, für kalte Lagerkeller und für Überdruck im Bier zu sorgen. Den Überdruck erzeugt man, indem man das Lagerfaß verschließt („Spunden“ des Bieres). LANGER und SCHULTZE (*Z. Brauw.* 1879, 401) stellten fest, daß bei einem 10%igen Bier innerhalb der Temperaturgrenzen von 0–5° mit jedem Grad der Kohlensäuregehalt des Bieres um 0,01 Gew.-% fällt oder steigt. SCHÖNFELD (Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin, 1905) fand im Lagerkeller von 0,5–1,6° folgenden Kohlensäuregehalt des Bieres:

bei 0,30 <i>Atm.</i>	0,390–0,410 %
„ 0,25 „	0,375–0,395 %
„ 0,20 „	0,360–0,380 %
„ 0,10 „	0,330–0,340 %

Das Spunden des Bieres kann in zweierlei Weise geübt werden: entweder verschließt man die Spundöffnung des Lagerfasses mit einem hölzernen Spund oder einer eisernen Spundverschraubung, oder aber es wird ein Apparat (Spundapparat) auf die Spundöffnung gesetzt, der die Kohlensäure erst bei einem gewissen Druck aus dem Faß entweichen läßt. Beim Spunden auf die erste Weise kennt man den Druck nicht und ist darauf angewiesen, die richtige Zeit und den richtigen Grad der Spundung empirisch festzustellen. Das Bier ist umso länger zu spunden, je weniger kräftig die Nachgärung war, je stärker das Bier vergoren ist, je weniger kohlenensäurereich es ist, je weniger kalt es lagert und je schwächer es eingebraut war; andererseits sind Biere mit noch viel vergärbarem Extrakt und viel gärkräftiger Hefe später zu spunden. Das Spunden ist eine sehr wichtige Arbeit; man hat nicht nur dafür zu sorgen, daß das Bier genügend Kohlensäure bekommt, sondern auch dafür, daß es nicht zu viel Kohlensäure bindet, sich nicht „überspundet“. Überspundete Biere lassen sich schlecht abziehen; die Kohlensäure entweicht dabei stürmisch und in größeren Mengen; noch unangenehmer macht sich dieser Fehler beim Ausschank bemerkbar, indem auch hier die meiste Kohlensäure unter starker Schaumbildung entweicht, das Bier sich infolge des reichlichen Schaumes schlecht ins Glas einfüllt und schal schmeckt. Auch kann ein übermäßiges Spunden zum Zerspringen der Lagerfässer führen.

Alle diese Übelstände vermeidet man durch Spunden des Lagerfasses mit einem Spundapparat, der auf einen bestimmten Druck eingestellt wird, der empirisch festgestellt wird und über den hinaus die überschüssige Kohlensäure regelmäßig und andauernd abbläst. Man setze diese Spundapparate möglichst frühzeitig auf, was nie Schaden bringen kann; setzt man sie dagegen zu spät auf, so kann es vorkommen, daß die gewünschte Spannung nicht mehr eintritt. Gewöhnlich geht man mit dem Spundungsdruck nicht über 0,3 *Atm.* Überdruck. Meistens hat das Bier, nachdem es 8 Tage den eingestellten Maximalspundungsdruck erreicht hat, so viel Kohlensäure, wie unter diesen Umständen aufgenommen werden kann. SCHÖNFELD stellte über den Einfluß der Spundungszeit auf den Kohlensäuregehalt des Bieres folgende Beziehungen fest:

	Kohlensäuregehalt		
	%		
Spundungsdruck in <i>Atm.</i>	0,2	0,25	0,3
Beginn des Abblasens	0,335	0,355	0,385
Nach 8 Tage langem Abblasen	0,367	0,398	0,410
Nach mehrwöchigem Abblasen	0,370	—	0,413

Während des Liegens ist das Bier fleißig zu prüfen auf fortschreitende Klärung, Farbe, Geschmack, Schaumbildung, Schaumhaltung und Vergärungsgrad.

Das Alter des Bieres, d. h. die Länge der Zeit, die es auf dem Lagerfaß liegen soll, ist keine einheitliche. Von dem Alter des Bieres ist die Qualität desselben mit abhängig. Durch das Lagern in kalten Kellern gewinnt es an Wohlgeschmack und Haltbarkeit; es soll daher entsprechend lange gelagert werden. Im allgemeinen kann als Regel gelten, daß ein Bier umso länger lagern soll, je stärker es eingebraut ist, je weniger hoch es vergoren war und je kälter der Keller ist. Dunkle Biere sollen nicht alt werden, helle Biere, insbesondere stark gehopfte Biere dürfen und sollen längere Zeit lagern. Jedes Bier erlangt das Maximum seiner Güte in einer bestimmten Zeit, die nicht unter-, aber auch nicht überschritten werden soll. Im allgemeinen ist es aber besser, wenn ein zu junges, als wenn ein zu altes Bier zum Ausstoß kommt, da ersteres nie die schweren Mängel aufweisen kann, wie letzteres. Ersteres wird im Geschmack noch nicht ganz reif und nicht so widerstandsfähig gegen Hefeentwicklung auf dem Transportfaß und auf der Flasche sein, Fehler, die sich mit zunehmendem Alter immer mehr verlieren; ein zu altes („überständiges“) Bier dagegen wird immer schlechter; es ist schal, schlecht schaumhaltig, kohlenensäurearm und wenig widerstandsfähig gegen fremde Organismen. Man kann es verbessern, indem man ihm einige Zeit vor dem Ausstoß nochmals junges Bottichbier (Kräusenbier) zusetzt und dadurch nochmals eine Gärung und Kohlensäurebildung einleitet.

Folgende Lagerzeiten und Vergärungsgrade beim Ausstoß können als Durchschnitt gelten:

	Lagerzeit	Vergärungsgrad
	Wochen	% scheinbar
12–14 % ige Münchener Biere	6–12	55–60 %
12–14 „ Wiener Lager- und Märzenbiere	12–16	65–68 %
10 „ böhmische Abzugbiere	6–8	65–68 %
12 „ böhmische Lagerbiere	12–16	68–73 %
10–12 „ norddeutsche Lagerbiere	6–10	70–74 %
13–14 „ Dortmunder Biere	13–17	76–78 %

Die Nachgärung der obergärigen Biere unterliegt im allgemeinen denselben Grundsätzen wie die der untergärigen. Bei den meisten obergärigen Bieren findet die Nachgärung auf der Flasche statt. Biere, die auf dem Bottich sehr hoch vergoren sind und von denen viel Kohlensäure verlangt wird, werden, mit großen Mengen Kräusen versetzt, auf Flaschen gefüllt. Zuckerhaltige, wenig vergorene obergärige Biere, z. B. die sog. Malzbiere und Zuckerbiere, kommen ohne Kräusen oder mit Zuckerzusatz auf die Flaschen. Auch das sehr stark moussierende Grätzer Bier muß vor dem Abfüllen noch mit Kräusen oder Zucker versetzt werden. Zwecks schnellerer Durchführung der Nachgärung und Spundung des Bieres auf der Flasche mit dem erwünscht hohen Kohlensäuregehalt stellt man die Flaschen in mäßig warmen Räumen auf. Das sog. „Kölnische Bier“ wird ebenso behandelt wie das untergärige Lagerbier, d. h. es macht die Nachgärung im Lagerfaß im kalten Lagerkeller durch. Die englischen Biere (Ale und Stout) sind sehr hoch vergoren und werden bei hohen Temperaturen in Fässern, in denen sie auch zum Versand kommen, lange gelagert. Hier arbeiten bei der Nachgärung besondere (wilde) Nachgärungshefen, und nach dem Abfüllen auf die Flasche treten noch weitere wilde Hefenarten in Tätigkeit, die dem Biere einen spezifischen Charakter verleihen (z. B. *Torula Bretannomyces* beim Porterbier).

Abziehen des Bieres. Nachdem das Bier genügend lange Zeit gelagert hat, wird es entweder auf Transportfässer oder auf Flaschen abgefüllt und in den Konsum gebracht. Es ist am empfehlenswertesten und auch gebräuchlichsten, das Bier direkt vom Lagerfaß abzufüllen. Früher ließ man das Bier durch Schläuche in die offenen Fässer laufen. Lagen die Keller tiefer als die Abfüllstätte, so setzte man mittels einer Pumpe so viel Druck auf die Fässer, daß das fehlende Gefälle ersetzt wurde. Diese Art des Abfüllens hatte aber eine Reihe von Fehlern; sie ist deshalb heute in halbwegs modernen Betrieben verlassen. Man befördert heutzutage das Bier durch geschlossene Gefäße und Leitungen unter annähernd gleichem Druck bis in das Faß bzw. die Flasche. Eine derartige Abfüllanlage zum Füllen von Fässern besteht aus einem Druckregler, einem Filter und dem eigentlichen Abfüllapparat nebst den erforderlichen Verbindungsleitungen. Der Druckregler ist eine Pumpe zum Heben des Bieres in den Abfüllraum. Damit das Entweichen der Kohlensäure verhindert wird, führt man das Bier dem Druckregler unter geringem Überdruck zu, indem man die Lagerfässer unter Luftdruck setzt. Der Druckregler schafft es dann auf eine beliebige Höhe und drückt es durch das Bierfilter und den eigentlichen Füllapparat sofort in die Transportfässer. Der Druckregler muß stets frei arbeiten und ein durchaus gleichmäßiges Strömen der Flüssigkeit in den Leitungsrohren erzielen. Das Bierfilter wird im Abfüllraum aufgestellt. Es ist mit feingeschlämmter Cellulose (Filtermasse) gefüllt und dient dazu, alle trübenden Bestandteile zurückzuhalten und dem Biere den vom Publikum heutzutage gewünschten Glanz zu verleihen. Über dieses hinaus verbessert es das Bier keinesfalls, verschlechtert es aber nicht selten im Geschmack und in der Schaumhaltigkeit. Bei isobarometrischen Anlagen steht das Bier im Filter stets unter Druck. Bei isobarometrischem Faßfüllen fließt das Bier unter Druck in die Fässer ein, damit die Kohlensäure im Bier gebunden bleibt. Das Transportfaß wird zunächst unter Druck gesetzt, darauf strömt das Bier aus einem unter Druck stehenden Sammelbehälter vom Filter in das Faß, u. zw. durch ein Rohr, das bis auf den Boden des Fasses reicht, damit das Bier möglichst ruhig von unten bis zum Spundloch aufsteigen kann.

Abb. 239 stellt eine vollständige Abfüllanlage dar. Das Bier gelangt aus den Lagerfässern *A* nach Passieren eines Verschneidbockes *B*, der das gleichzeitige Abfüllen aus mehreren Lagerfässern gestattet, zum Druckregler *D*. Das an dem Druckregler eingeschaltete Gefäß *C* dient zum Druckausgleich zwischen Lagerfässern und Druckregler. Die Lagerfässer werden von einer Luftdruckanlage aus, bestehend aus der Luftpumpe *H*, dem Luftfilter *J* und dem Sammelgefäß *K*, welches mit einem Sicherheitsventil zur Vermeidung einer zu hohen Spannung versehen ist, durch das Spundloch unter Druck gesetzt, so daß eine Saugwirkung auf das Bier vom Druckregler nicht ausgeübt wird. Dieser drückt es in das oberhalb des Kellers aufgestellte Filter *E* und von hier in den Faßfüller *F*, an dem gleichzeitig vier Fässer *S* verschiedener Größe durch Füllrohre gefüllt werden können. Die Füllrohre dieses Apparates werden durch vier Zylinder *R* mittels einer Wasserdruckanlage, bestehend aus der Wasserpumpe *L*, dem Druckgefäß *M* und dem Rücklaufgefäß *N* je nach Bedarf auf- und niederbewegt. Neben dem Bierfilter *E* befindet sich eine Filtermassewaschmaschine *O*, ferner eine Filtermassepresse *P* zum Reinigen der Filtermasse und zur Herstellung frischer Filterelemente.

Soll das Bier nicht auf Fässer, sondern auf Flaschen abgefüllt werden, so bedient man sich der Flaschenabfüllapparate, die heutzutage ebenfalls meistens Gegendruckfüller sind. Eine derartige rotierende Gegendruck-Flaschenfüllmaschine zeigt Abb. 240. Sie besteht im wesentlichen aus dem festen Gestell *A*, in dem sich eine Säule *B* mit dem Bierbehälter *C* und den daran sitzenden Füllrohren *D*,

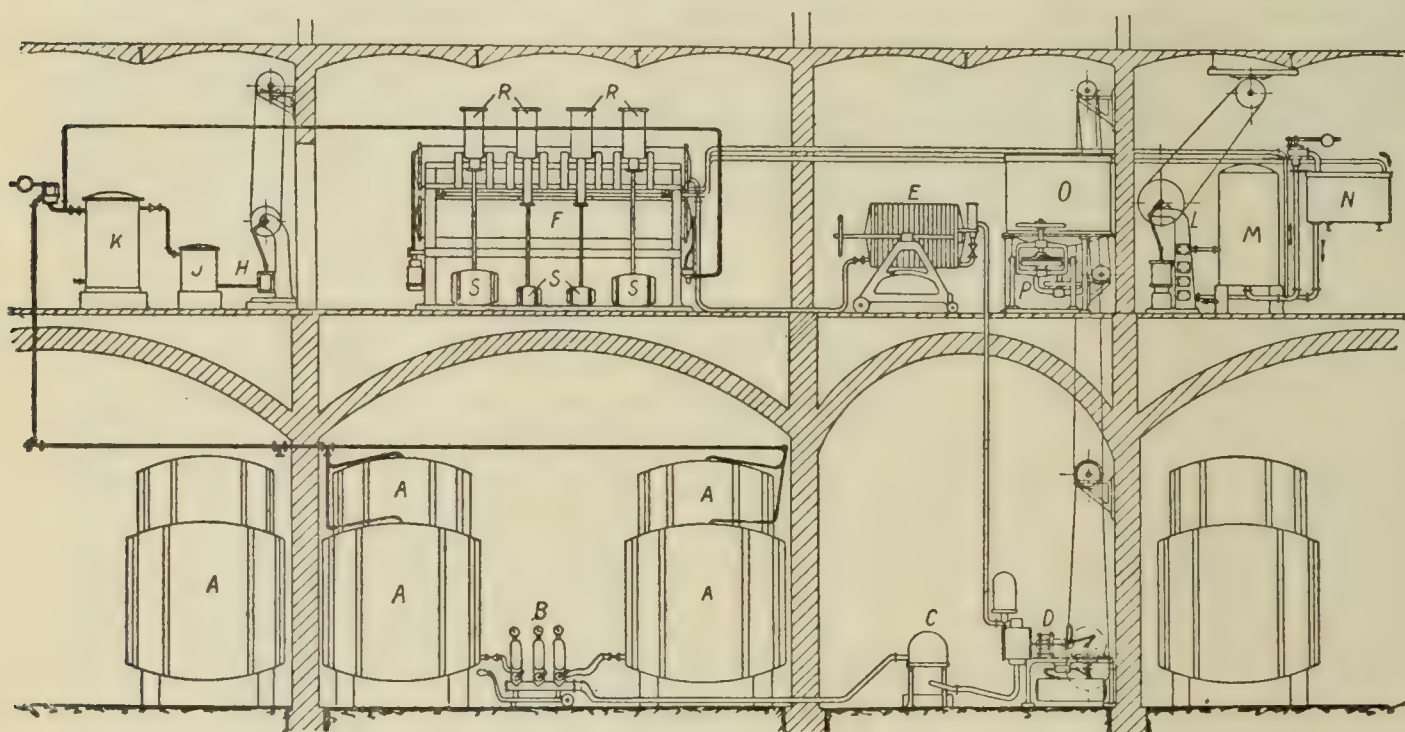


Abb. 239. Füllanlage für Faßbier.

durch ein Schneckenrad angetrieben, langsam dreht. Das Bier tritt vom Filter an der Schlauchverschraubung *E* von unten durch die Säule *B* in den Bierbehälter *C* unter Gegendruck ein und gelangt durch die Fuller *D* in die Flaschen. Diese werden auf die Halter *F* gesetzt, die sich auf die Schubstangen stützen. Diese gleiten bei der Drehung des ganzen Systems mit Rollen auf den Gleitschienen *H* und werden dadurch gehoben und gesenkt; sie übertragen diese Bewegung auf die Flaschen, so daß diese selbsttätig gegen die Füller gedrückt und wieder von ihnen entfernt werden. Die Gleitschienen *H* werden durch Stützfedern *J* so gehalten, daß sie sich um ein gewisses Maß senken können, wenn Flaschen verschiedener Größe gefüllt werden sollen. Diese erfordern dann eine gewisse Nachgiebigkeit der Anpreßvorrichtung. Sobald die Schubstange *G* gehoben und damit die Flasche gegen den Füller gepreßt ist, wird sie durch eine Sperrklinke *K* so lange festgehalten, bis die Füllung beendet ist und die Flasche sich vom Füller abheben soll. Beim Füllen wird zunächst durch ein Luftrohr *M*, das über den Bierspiegel hinausragt, die Flasche unter den gleichen Druck gesetzt, der im Bierbehälter *C* herrscht. Dieser Flüssigkeitsstand wird durch den Schwimmer *L*, der das Entlüftungsventil *N* betätigt, geregelt. Darauf fließt das Bier in die Flasche und die Luft entweicht in den Bierbehälter. Ist die Flasche gefüllt, so löst sie sich vom Füller und kann abgehoben werden; der Füller schließt sich nachher selbsttätig.

Flaschen und Transportgebinde müssen ausreichend gekühlt sein, ehe sie gefüllt werden; andernfalls tritt durch Berührung mit den wärmeren Wandungen von Flasche und Gefäß eine Temperaturerhöhung beim einfließenden Bier und Entweichen von Kohlensäure ein. Daß das abzufüllende Bier nicht überspundet sein darf, weil dadurch übermäßiges Schäumen und Bier- und Kohlensäureverlust verursacht wird, ist bereits betont worden. Flaschen und Gebinde müssen ferner voll-

ständig gefüllt werden, da sonst ebenfalls ein Kohlensäureverlust mit seinen nachteiligen Folgen eintreten würde.

Vor der Benutzung müssen Transportgefäße und Flaschen gründlich gereinigt werden, wozu umfangreiche und kostspielige Einrichtungen vorhanden sind.

Das „Pasteurisieren“ des Bieres. Das Bier hat nur eine beschränkte Haltbarkeit; jedes Bier enthält noch Hefe und oft auch noch von außen hinzugetretene wilde Organismen (wilde Hefe und Bakterien). Für gewöhnliche Verhältnisse genügt die Kälte, um das Bier auf längere Zeit vor dem Verderben durch Entwicklung dieser Organismen zu bewahren. Steht diese aber nicht dauernd zur Verfügung oder hat das Bier einen sehr weiten Transport auszuhalten und muß es noch längere Zeit unter ungünstigen Verhältnissen stehen, ehe es getrunken wird (Flaschenbier, besonders Tropenexportbier), so muß es, da chemische Konservierungsmittel absolut ausgeschlossen sind,

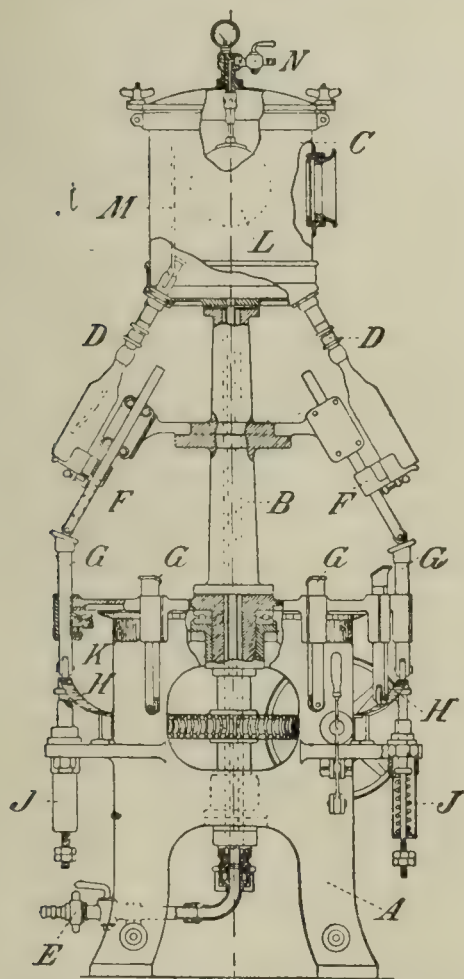


Abb. 240. Rotierende Gegendruck-Flaschenfüllmaschine.

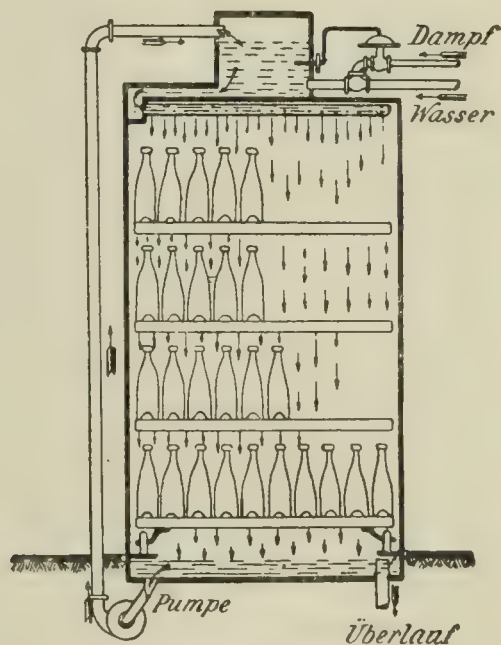


Abb. 241. Flaschen-Pasteurisieranlage mit Wasserberieselung.

pasteurisiert werden. Das Pasteurisieren besteht in längerer Erwärmung des Bieres auf höhere Temperaturen, bei denen die Organismen absterben oder entwicklungsunfähig werden. Das Bier wird meistens nur in Flaschen pasteurisiert, das Pasteurisieren des Faßbieres ist noch nicht einwandfrei durchgeführt. Zum Pasteurisieren des Flaschenbieres bedient man sich größerer Pasteurisieranlagen, von denen eine Berieselungsvorrichtung, in der die Bierflaschen mit warmem Wasser von allmählich steigender Temperatur berieselt und dann wieder durch Berieseln mit einem kühler werdenden Wasser abgekühlt werden, in Abb. 241 dargestellt ist.

Mit der Temperatur soll man beim Pasteurisieren nicht höher gehen als nötig ist, je nach den Anforderungen, die man an die Haltbarkeit stellt. Inlandsbiere kann man bei Temperaturen bis zu 55° pasteurisieren, Exportbiere müssen auf 60–62° erhitzt werden. Auch mit der Zeit muß man das Richtige treffen, nicht zu kurz, weil sonst der Zweck verfehlt wird, nicht zu lang, weil sonst das Bier ungebührlich Not leidet. Die Zeit richtet sich auch nach der Temperatur, bei höheren Temperaturen geringer, 30–35 Minuten, bei niedrigerer Temperatur ist der Vorgang auf 35–40 Minuten auszu-dehnen.

Beim Pasteurisieren erleidet das Bier nachhaltige Veränderungen in der Farbe (Zufärbung) und im Geschmack und Geruch (Pasteurisiergeschmack). An der Zufärbung beteiligen sich die Hefen-

enzyme, gewisse Bestandteile des Brauwassers (Nitrate, Nitrite, Carbonate), Sauerstoff und Alkali aus der Flasche). Als Schutzmittel gegen das Zufärben sind anzusehen hoher Kohlensäuregehalt und hoher Gypsgehalt des Brauwassers. Über die Ursachen des Pasteurisiergeschmacks und -geruchs (Brotgeschmack) ist man sich noch nicht im klaren.

Oft wird das pasteurisierte Bier nach einiger Zeit trübe und setzt allmählich einen Bodensatz von Eiweiß ab. Vermeiden oder doch stark abmildern kann man diesen Fehler durch Verarbeitung langgewachsener, eiweißarmer Malze, Arbeiten auf möglichst hohe Acidität beim Maischen und Gären, hohe Vergärung und langes kaltes Lagern des Bieres; da, wo es gestattet ist, ist die Mitverarbeitung von Zucker oder Reis ein Mittel zur Bekämpfung der Trübung. Das pasteurisierte Bier ist sehr kälteempfindlich, d. h. es trübt sich leicht beim Abkühlen; es muß daher „warm“, d. h. bei 8–12° aufbewahrt werden.

Der Bierschwand. Die Vorgänge beim Gären, Lagern, Abziehen etc. sind mit unvermeidlichen Verlusten verknüpft, die man als Bierschwand bezeichnet, der in den einzelnen Brauereien, je nach der Arbeitsweise und den Einrichtungen sehr verschieden ist. Für Gärkellerschwand kann man 2–4%, für Lagerkellerschwand 1,5 bis 3%, für Verluste beim Abziehen (durch Filter, Überlauf bei Faß- und Flaschenfüllerei) 0,5–2%, durch Übermaß bei Faßbier (Transportfaß) 1–3% annehmen, so daß der Schwand von der Würze im Gärkeller bis zum Verkauf des Bieres 5–12% betragen kann. Durch Benutzung kleiner Gär- und Lagergefäße, lockeres Absetzen der Hefe im Gärbottich und im Lagerfaß (Faßgeläger), durch Benutzung von Spänen, durch „Stoßenlassen“ bei der Nachgärung wird der Schwand wesentlich erhöht.

Das Bier und seine Bestandteile. Die Bestandteile des Bieres sind: Wasser, Alkohol, Extrakt und Kohlensäure, wobei man unter Extrakt alle im Bier gelösten Stoffe versteht, die teils aus dem Malz herkommen, teils während der Gärung gebildet wurden (außer Alkohol und Kohlensäure). Der Extrakt besteht aus unvergorenem Zucker, Dextrin, gummiartigen Substanzen, Pentosanen, ferner stickstoffhaltigen Verbindungen (Albumosen, Peptonen, Aminoverbindungen), Hopfenbestandteilen (Bittersäuren, Harz, Gerbstoff, Cholin), Mineralstoffen, Röstprodukten, Hefebestandteilen, Glycerin, Bernsteinsäure, Milchsäure und anderen bei der Gärung gebildeten Säuren, höheren Alkoholen, Estern.

Der Gehalt des Bieres an Alkohol und Extrakt ist bei verschiedenen Bieren sehr verschieden; es gibt Biere mit hohem Alkohol- und hohem Extraktgehalt (stark eingebraute und hoch vergorene Biere), solche mit hohem Alkoholgehalt und mäßigem Extraktgehalt (mittelstark eingebraut und hoch vergoren), mäßigem Alkohol- und höherem Extraktgehalt (mittelstark eingebraut und wenig vergoren) und mäßigem Alkohol- und mäßigem Extraktgehalt (mittelstark oder schwach eingebraut und schwach vergoren). Gering ist der Extraktgehalt, wenn er 2,5–3,5%, hoch, wenn er 7–9% und darüber beträgt; der mittlere Extraktgehalt der untergärigen Lagerbiere beträgt 5–6%.

Der Alkoholgehalt beträgt bei leichten Bieren 2,5–3 Gew.-%, bei mittelstarken Lagerbieren 3,5 bis 4,5 Gew.-%; höheren Alkoholgehalt haben deutsche Lagerbiere selten, öfter dagegen englische Biere. Auf 1 Gew.-T. Alkohol kommen bei stark vergorenen, „weinigen“ (hellen) Bieren etwa 1,3 Gew.-T. Extrakt, bei sehr vollmundigen, schwach vergorenen Bieren auf 1 Gew.-T. Alkohol 2 Gew.-T. Extrakt und mehr.

In dieser Verdünnung verliert der Alkohol seine direkt schädlichen Wirkungen, es kommen vielmehr bei einem mäßigen Biergenuß nur seine diätetischen und anregenden Eigenschaften zur Geltung. Das Bier ist das Getränk, das dazu berufen ist, den Branntweingenuß einzuschränken.

Der Kohlensäuregehalt der Lagerbiere beträgt 0,35–0,40%; je näher er bei 0,40 liegt, umso besser für den Geschmack und die Haltbarkeit des Bieres. Stark schäumende obergärige Biere (Berliner und Münchener Weißbier z. B.) enthalten mehr, bis zu 0,6%. Die Kohlensäure macht das Bier nicht nur wohlschmeckend und haltbar, sie erzeugt auch den so beliebten Schaum und wirkt anregend, erwärmend auf die Magenschleimhäute; ein kaltes, schales Bier ist schädlich. Die Erzeugung eines möglichst kohlenensäurereichen Bieres ist deswegen eine Hauptsorge des Brauers. Leider wird dieser wertvolle Bierbestandteil beim Verleger und Wirt oft in der unverantwortlichsten Weise zum Schaden des Brauers und Trinkers vergeudet.

Die stickstoffhaltigen Bestandteile des Bieres bedingen mit einem gewissen Nährwert des Bieres; die höheren Verbindungen (Eiweiß, Albumosen) beteiligen sich bei der Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit des Bieres. Der Gehalt der deutschen Lagerbiere an derartigen Stoffen, ausgedrückt als Eiweiß ($N \times 6,25$), beträgt durchschnittlich 7% des Extraktes.

Der Säuregehalt des Bieres ist ein Faktor von nicht zu unterschätzender Bedeutung. Über die Bestandteile des Bieres, die seine Acidität ausmachen, ist man sich noch nicht restlos im klaren. In der Hauptsache bestehen sie aus primären Phosphaten, in erster Linie des Kaliums, dann aber auch aus freien Säuren, von denen Bernsteinsäure und Milchsäure im Vordergrund stehen, außerdem enthält jedes Bier etwas Essigsäure und auch noch sehr kleine Mengen anderer organischer Säuren. Die Acidität des Bieres, vor allem sein Gehalt an freien organischen Säuren, spielt eine wichtige Rolle für den Geschmack des Bieres und seine Haltbarkeit. Je höher bis zu einer gewissen Grenze, die selten überschritten wird, der Gehalt der Würze und des Bieres an sauren Stoffen, umso größer das Ausscheidungs- und Reinigungsvermögen des Bieres, umso reiner und feiner der Geschmack. Leider besitzen viele Lagerbiere, insbesondere die hellen, noch nicht die genügende Acidität, die etwa 0,12–0,14% des Extraktes, ausgedrückt als Milchsäure und bestimmt durch Titration mit Lauge gegen Lackmus, beträgt. Biere mit 0,06–0,08% „Milchsäure“ sind nicht selten.

Glycerin enthält das Bier etwa 0,2–0,3%; es entstammt dem Zuckerzerfall bei der alkoholischen Gärung.

Der Gehalt des Bieres an Mineralstoffen beträgt 0,2–0,3%, die zu etwa $\frac{1}{3}$ aus Phosphorsäure, $\frac{1}{3}$ aus Kali und $\frac{1}{3}$ aus Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Schwefelsäure und Chlor bestehen; letzteres rührt in der Hauptsache aus dem Brauwasser her, die Schwefelsäure auch oft zu einem großen Teil (Gips).

Chemische Zusammensetzung einiger Biere (nach Brauereilexikon).

	Spez. Gew.	Extrakt	Alkohol	Berechnete Stammwürze	Scheinbarer Vergärungsgrad	Wirklicher Vergärungsgrad	Scheinbarer Endvergärungsgrad	Eiweiß	Asche	Phosphorsäure	Gesamt säure (als Milchsäure berechnet)	Kohlehydrate	Nährwert in Cal. für 100 g Bier
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1. Pschorr (München) . .	1,0192	6,47	3,62	13,43	64,3	51,8	64,3	0,581	0,219	0,080	0,089	5,58	49,7
2. Hofbräu (München) . .	1,0202	6,82	3,86	14,21	64,5	52,0	70,4	0,589	0,224	0,076	0,101	5,91	53,7
3. Weihenstephan (Freising bei München) . .	1,0172	6,20	4,13	14,11	69,5	56,1	71,6	0,562	0,225	0,069	0,080	5,33	53,1
4. Spaten (München) . .	1,0214	6,89	3,35	13,33	59,8	48,3	68,4	0,538	0,214	0,071	0,099	5,35	47,6
5. Siechen (G. N. Kurzschne Brauerei, J. G. Reif, Nürnberg)	1,0186	6,46	3,94	14,01	66,7	53,9	72,1	0,684	0,240	0,076	0,074	5,46	52,8
6. Tucher (Nürnberg) . .	1,0178	6,17	3,67	13,24	66,4	53,4	69,7	0,513	0,230	0,071	0,099	5,35	49,7
7. Kulmbacher Sandlerbräu (Kulmbach) . . .	1,0158	6,17	4,84	15,38	73,3	59,9	74,3	0,725	0,245	0,082	0,203	4,90	56,9
8. Dortmunder Union (Dortmund)	1,0120	5,00	4,44	13,64	78,0	63,2	78,0	0,575	0,222	0,070	0,089	4,61	50,9
9. Märzenbier (Schultheißbrauerei, Berlin)	1,0143	5,49	4,07	13,31	73,1	58,8	73,1	0,525	0,215	0,065	0,085	4,66	49,8
10. Hochschulbräu (Versuchs- u. Lehrbrauerei, Berlin)	1,0158	5,56	3,57	12,46	68,2	55,4	68,2	0,451	0,197	0,058	0,078	4,83	46,6
11. Fürstenbergbräu (Donauessingen)	1,0116	4,65	3,85	12,11	76,1	61,6	79,3	0,604	0,213	0,062	0,096	3,74	44,7
12. Lagerbier (Haasebrauerei, Breslau)	1,0221	7,24	3,79	14,48	61,9	50,2	66,2	0,591	0,258	0,077	0,103	6,29	54,7
13. Pilsener (Erste Pilsener Aktienbrauerei, Pilsen)	1,0116	4,63	3,65	11,71	75,2	60,0	75,2	0,381	0,185	0,060	0,106	3,96	43,5
14. Pilsener Urquell (Bürgerliches Brauhaus, Pilsen)	1,0134	5,00	3,61	11,99	72,1	58,3	73,3	0,387	0,190	0,055	0,085	4,60	45,7
15. Wiener Märzenbier (A. Dreher, Klein-Schwechat)	1,0169	6,21	4,35	14,53	71,0	57,3	72,5	0,566	0,223	0,068	0,084	5,34	54,7
16. Berliner Weißbier (Berlin)	1,0071	3,19	3,07	9,23	80,7	65,4	80,7	0,253	0,143	0,030	0,356	2,43	32,5
17. Grätzer (Grätz in Posen)	1,0078	2,88	1,96	6,79	71,1	57,6	71,1	0,206	0,108	0,029	0,086	2,48	24,7
18. Lichtenhainer (Lichtenhain, Thüringen)	1,0077	3,04	2,36	7,72	75,0	60,7	82,0	0,194	0,112	0,012	0,182	2,55	27,7
19. Gose (Döllnitz bei Leipzig)	1,0114	3,97	2,62	9,13	68,7	56,5	68,7	0,316	0,418	0,018	0,443	2,79	31,0
20. Braunbier	1,0083	2,66	1,26	5,20	60,0	48,8	74,0	0,135	0,076	0,009	0,050	2,40	19,2
21. Braunschweiger Schiffsumme (Braunschweig)	—	61,20	—	—	—	—	—	2,940	1,050	0,306	0,480	55,40	238,9
22. Porter (Barklay, Perkins & Co., England)	1,0229	8,68	6,72	21,06	72,8	58,8	72,8	0,775	0,382	0,112	0,214	7,31	80,2
23. Pale Ale (Baß & Co., England)	1,0108	5,04	5,20	14,96	82,0	66,3	82,0	0,554	0,345	0,050	0,107	4,03	55,2

Biertypen. a) Untergärige. Der Typus der Biere wird bestimmt durch den Typus der zu ihrer Bereitung benutzten Malze; man kann die Biere einteilen in dunkle, mittelfarbige und helle Biere; jede dieser drei Gruppen hat eine Anzahl von Gliedern, die sich durch Abstufung im Farbengrad bzw. durch Sondereigenschaften unterscheiden.

Für die dunklen Biere ist der Hauptrepräsentant das dunkle Münchener Bier. Es wird hergestellt aus typischem Münchener Malz; es hat eine braune bis sattbraune Farbe. Sein Geschmack ist süßvollmundig und malzig, schwach hopfig; brenzlich darf es nicht schmecken. Es ist zumeist niedrig vergoren, zum wenigsten die Lokalbiere. Die Exportbiere sind höher vergoren und unterscheiden sich infolgedessen auch geschmacklich etwas von den Lokalbieren.

Das Nürnberger dunkle Bier ist infolge seines hohen Gehaltes an Farbmalzextraktstoffen dunkler als das dunkle Münchener Bier, desgleichen die Spezialsorten Bock, Salvator und ähnliche mit Phantasienamen belegte Biere dieser Art, sämtlich stark und sehr stark eingebraut. Die Märzenbiere sind etwas heller als das gewöhnliche dunkle Schank- und Lagerbier und stärker eingebraut als dieses.

Der Hauptrepräsentant der mittelfarbigen Biere ist das Wiener Bier. Im Laufe der Jahre haben sich in Wien und Österreich Abarten und Abstufungen herausgebildet, die die Erkennung und

Charakterisierung des richtigen Wiener Typus erschweren. Das Bier vom alten Wiener Typus ist ein stärker eingebrautes (14%ige Stammwürze) Bier von goldgelber bis rothellbrauner Farbe, nicht so vollmundig, malzig und süß wie das dunkle Münchener, nicht hopfenbitter, aber kräftig im Geschmack. Bei schwacher Stammwürze artet dieser Typus in Spielarten von roter Farbe aus; eine solche Spielart war eine Zeitlang das norddeutsche Lagerbier.

Die hellen Biere haben zwei ausgesprochene Hauptrepräsentanten: das sattgelbe böhmische oder Pilsener Bier und das Dortmunder Bier. Das Pilsener Bier zeichnet sich aus durch einen reinen, zarten, milden Trunk; die stark, aber angenehm hervortretende Hopfenbittere ist begleitet von einem eigenartigen Hopfenaroma, das aus den Hopfenbitterstoffen herkommt, keinesfalls vom Hopfenöl herrührt. Es wird hergestellt aus einem mäßig lang gewachsenen, mäßig aufgelösten und relativ hoch abgedarrten Malz von heller Farbe, das ihm neben der starken Gabe edlen Hopfens seinen Charakter in erster Linie aufdrückt. Die böhmischen Lagerbiere sind mit ca. 12%, die Schankbiere mit 10–11% eingebraut.

Das Dortmunder Bier ist heller als das Pilsener, stärker eingebraut, höher vergoren und alkoholreicher als dieses. Es schmeckt zart, wenig, edel, steht aber in der Schaumhaltigkeit hinter dem Pilsener Typus zurück; es ist schwächer gehopft und schmeckt infolgedessen nicht bitter. Es wird aus langgewachsenem, sehr weit aufgelöstem und nicht hoch abgedarrtem Malz hergestellt, dem auch dieses Bier neben der eigenartigen Beschaffenheit des Brauwassers (viel Erdcarbonate, viel Gips) seinen Charakter in der Hauptsache verdankt.

Die in Norddeutschland außerhalb des Bereiches des Dortmunder Bieres hergestellten Biere sind ein Mittelbier zwischen dem Dortmunder und dem Pilsener. Man wendet sich in den letzten Jahren bei ihrer Herstellung mehr den kürzer gewachsenen und höher gedarrten Malzen vom böhmischen Typus zu, weicht aber in der Hopfengabe, so weit es sich nicht um Spezialbiere nach Pilsener Art handelt, von den beim böhmischen Biere üblichen insofern ab, als sie geringer ist. Es sind das kernig, schneidig, nicht gerade stark hopfig schmeckende Biere von rein gelber bis sattgelber Farbe, von hohem Kohlensäuregehalt und guter Schaumhaltigkeit. Biere von rein böhmischen Charakter herzustellen, was das Beste wäre, verbietet leider oft die Zusammensetzung des Brauwassers, die nicht immer die geeignete und auch nicht immer und leicht zu verbessern ist.

b) Obergärige. In Deutschland werden folgende obergärige Biertypen hergestellt:

1. Das schwach gehopfte, wenig vergorene Braun- oder Süßbier; zu diesem Typ gehören Biere, deren Stammwürzegehalt in weiten Grenzen schwankt; die ganz leichten Braunbiere, die mit Zucker gesüßten sog. Malzbiere und auch die ganz schwer eingebrauten Biere, die unter dem Namen Malzbier, Malzkraft-, Malzextrakt-, Doppelbier in den Handel gehen.

2. Die säuerlich schmeckenden Biere, hauptsächlich repräsentiert durch das Berliner Weißbier. Man kann noch dazu rechnen das Lichtenhainer Bier, das außerdem schwach rauchig schmeckt, das Gosebier, dessen Eigenart nicht nur in dem säuerlichen, sondern auch in dem durch künstlichen Zusatz von Kochsalz hervorgerufenen salzigen Geschmack beruht.

3. Die rauchig schmeckenden Biere, vertreten in dem Grätzer Bier, einem aus geräuchertem Weizenmalz hergestellten, schwach eingebrauten, stark gehopften Biere.

4. Lagerbierähnliche, sich durch Hopfenbittere kennzeichnende helle Biere, mit mittlerer Stammwürze eingebraut, kalt vergoren, kalt gelagert (Kölner Weißbier).

Englische Biertypen: das dunkle Bier, Porter, Stout; ein sehr stark eingebrautes, hoch vergorenes, alkoholreiches, tief dunkel gefärbtes Bier, stark gehopft und mit viel Farbmitteln hergestelltes Bier von mehr oder minder bitterem Geschmack.

Das helle englische Bier; dieser Typ umfaßt zwei Bierarten, einmal das stark gehopfte, ganz leichte Pale Ale, dann das milde und etwas dunklere, aber dabei noch helle Mild Ale. Beide sind stark eingebraut, hoch vergoren, alkoholreich. Das erste zeichnet sich mehr durch einen stark hervortretenden Hopfengeschmack aus, während das andere meist einen volleren, runderen und malzigen Geschmack besitzt.

Belgische Biertypen: 1. das säuerlich schmeckende Weißbier, ähnlich dem Berliner Weißbier (Petermann-Bier); 2. das durch Selbstgärung erzeugte, ebenfalls säuerliche, aber bitter schmeckende, dunkle Bier, das einer sehr langen Lagerzeit unterworfen wird (Lambic, Mars, Faro).

Fehler und Krankheiten des Bieres.

Die Fehler des Bieres beeinträchtigen das Aussehen des Bieres und seinen Wohlgeschmack, ohne es für den Genuß untauglich zu machen. Die Krankheiten des Bieres führen es, wenn nicht rechtzeitig erkannt und bekämpft, dem Verderben zu. Die Krankheiten sind stets auf die Wirkung von Organismen zurückzuführen und bedingen stets Fehler des Bieres, während nicht alle Fehler auf die Wirkung von Mikroorganismen zurückzuführen sind. Die Veranlassung zu Fehlern und Krankheiten des Bieres kann sehr mannigfaltig sein: Verwendung mangelhafter Materialien, schlechte Einrichtungen, fehlerhafte Arbeitsweisen, Unsauberkeit und damit verbundene Infektion etc.

Fehlerhafte Farbe. Der Abnehmer stellt an die Farbe des Bieres bestimmte Anforderungen; die dunkle Farbe der Biere vom Münchener Typus kann man leicht durch genügend hohe Abdarrung des Malzes und Regulierung des Farbmaltzzusatzes richtig treffen; helle Biere weisen häufiger Fehler in der Farbe auf, indem sie zu dunkel sind, sei es infolge zu hohen Abdarrungs des Malzes, infolge Zufärbens während des Maischens und Würzekochens (Carbonatwasser, zu hohe Würzeschicht beim Kochen, schlechte Pfannen, alter, mißfarbener Hopfen).

Fehlerhafter Geruch. Die den Geschmack des Bieres verderbenden Stoffe sind oft auch gleichzeitig Geruchstoffe. Die Ursachen der Geruchsfehler decken sich dann mit denen der entsprechenden Geschmacksfehler. Muffig schmeckende Biere riechen auch muffig. Hefige Biere haben einen Hefengeruch, den auch bisweilen blanke Biere aufweisen, er rührt dann von unnormalen Hefenausscheidungsprodukten her. „Sommerranzig“ riechen Biere, die dem Licht ausgesetzt waren oder der Sarcina anheimgefallen sind, oder in deren Würzen vor dem Anstellen mit Hefe sich das Bacterium termo reichlich entwickelt hat. Unreifen, rohen Geschmack haben zu junge, schlecht vergorene Biere, insbesondere solche aus Carbonatwasser; sauer, „stichig“ riechen Biere, die essigsauer geworden sind.

Fehlerhafter Geschmack. Es ist nicht möglich, allerorts Bier von gleichem Geschmack herzustellen; doch muß jedes Bier frei sein von eigentlichen Geschmacksfehlern.

a) **Bitterer Geschmack.** Manche Biere schmecken selbst bei schwacher Hopfung raub-bitter; hier ist oft die Ursache der hohe Carbonatgehalt des Brauwassers; zu hoch vergorene, stark gehopfte Biere schmecken meist zu intensiv bitter. Zu niedrig vergorene Biere, insbesondere Biere, die eine träge Nachgärung durchgemacht haben, schmecken herb-bitter infolge ihres Gehaltes an großen Mengen von unendlich kleinen Glutinkörperchen, deren Oberfläche mit Hopfenharz und Hopfengerbstoff überzogen ist. Dunkle Biere, zu deren Herstellung zu viel und unvorsichtig hergestelltes Farbmaltz benutzt wurde, schmecken brenzlich-bitter. Eine wilde Hefe, Sacch. Pastorianus, ruft ebenfalls im Bier einen bitteren Geschmack hervor.

b) „Brotgeschmack“ weisen mehr oder weniger alle pasteurisierten Biere auf.

c) **Hefengeschmack.** Manche Hefenrassen verleihen dem Bier, auch wenn sie sich im übrigen ganz normal verhalten, einen Hefengeschmack. Träg vergärende und schlecht nachgärende Biere haben oft diesen Geschmack, desgleichen bewirkt ihn forcierte Gärung bei hohen Temperaturen.

d) **Kellergeschmack, Hausgeschmack.** Dieser Geschmacksfehler ist zumeist auf mangelhafte Beschaffenheit der Lagerfässer oder auch Transportfässer zurückzuführen (Blasen im Pech, Risse etc., in denen Hefe sitzt und fault), auch auf Unreinlichkeiten in den Leitungen und Schläuchen, schlechte Kellerluft, schlechte Späne, unreine Filtermasse.

e) **Leerer Geschmack.** Biere, denen die „Vollmundigkeit“ fehlt, haben einen „leeren“ Geschmack; dieser Fehler ist auf den Mangel des Bieres an gewissen Extraktbestandteilen zurückzuführen. Dünn eingebraute Biere schmecken bei schwacher Hopfengabe leer, aber auch stark eingebraute, lang gemaischte, hoch vergorene Biere aus langgewachsenem, überlöstem und niedrig abgedarrtem Malz. Scharfes Filtrieren setzt ebenfalls die Vollmundigkeit des Bieres herab. Helle Biere aus ganz weichen Wässern schmecken oft leer; sie müssen deswegen stark gehopft oder stark eingebraut werden.

f) **Parfümgeschmack.** Das Bier soll wohl ein gewisses „Aroma“ besitzen, nicht aber „parfümiert“ schmecken. Manche Hefen erzeugen einen derartigen Geschmack. Biere, deren Maische zu lange auf Buttersäuretemperatur (35°) gestanden hat, schmecken infolge ihres Gehaltes an Buttersäureestern oft stark „parfümiert“. Nach Hopfenöl schmecken die Biere, denen entweder Hopfen aufs Lagerfaß zugesetzt wurde, oder wenn ein Teil des Hopfens nur kurze Zeit mit deren Würze gekocht wurde. Biere mit ausgesprochenem Parfümgehalt sind nicht bekömmlich.

g) **Pechgeschmack.** Verwenden schlechten Peches, fehlerhaftes Pichen, Nichtlüften bzw. Nichtwässern der frisch gepichten Fässer vor dem Beschicken mit Bier sind Ursachen des Pechgeschmacks.

h) **Saurer Geschmack.** Sauer schmeckende Lagerbiere gehören heutzutage zu den Seltenheiten. Sie sind der Wirkung säurebildender (Essigsäure, Milchsäure) Bakterien oder Hefen (Willia-arten) zum Opfer gefallen.

i) **Schaler Geschmack** ist bedingt durch den Mangel des Bieres an Kohlensäure. Über die Ursachen dieses Mangels s. unter „Nachgärung“ und „Abziehen des Bieres“.

k) **Sommerranziger Geschmack.** Im direkten Sonnenlicht oder auch im zerstreuten Tageslicht nimmt das Bier den sog. sommerranzigen Geschmack (Geruch) an. Weiteres s. unter „Geruchsfehler“.

l) **Tintenartiger Geschmack.** Wenn Bier mit Eisen in Berührung kommt und etwas davon auflöst, bekommt es einen tintenartigen Geschmack. Meist wird hierdurch auch der Schaum des Bieres nachteilig beeinflusst; er verliert seine homogene Beschaffenheit und schneeweiße Farbe, erhält ein kräusenartiges Aussehen und färbt sich gelblich oder grau.

Schlechte Schaumhaltigkeit. Meistens sind die schlecht schaumhaltigen Biere auch kohlenensäurearm oder es mangelt ihnen an schaubildenden Stoffen. Über die Ursachen zu geringen Kohlensäuregehaltes s. unter „Nachgärung“ und „Abziehen des Bieres“. Mangel an schaubildenden Stoffen kann verursacht sein durch überlöstes Malz, zu langes und intensives Maischen solchen Malzes bei Eiweißabbautemperaturen (50°), zu niedrig abgedarrtes Malz. Schaumzerstörend wirken die Fette, das Hopfenöl, die Glutinstoffe, die Wärme. Kälte trüb oder glutintrüb gewordenes Bier ist immer schlechter schaumhaltig.

Biertrübungen. a) **Bakterientrübung.** Milchsäurebakterien entwickeln sich unter Umständen im Bier in so reichlicher Menge, daß sie das Bier trüben, einen weißen Bodensatz bilden und das Bier sauer machen. Gegen Hopfen sind sie empfindlich, stark gehopfte Biere widerstehen

diesen Organismus besser als schwach gehopfte. Das gleiche gilt von dem dem Milchsäurestäbchen sehr ähnlichen *Saccharobacillus Pastorianus*, der Stäbchen, Ketten, Fäden zu bilden vermag. Am gefürchtetsten und häufigsten sind die Sarcinabakterien. Sie sind Getreidebewohner und kommen auf der Gerste, dem Malz, im Malzstaub, im Stroh, im Dünger, in der Jauche u. s. w. in reichlicher Menge vor. Sie vermehren sich im Bier nicht nur so reichlich, daß sie es trüben, sondern sie verleihen ihm auch noch einen widerwärtigen Geschmack. Gegen Hopfen ist die Sarcinabakterie empfindlich. Gegen die Sarcinakrankheit wird empfohlen: hohe Hopfengabe, ev. Stopfen von Hopfen aufs Lagerfaß, kalte Lagerung, sofortiges Spunden. *Pediococcus acidi lactici*, auch eine Sarcinaart, trübt nicht nur das Bier, sondern macht es auch sauer. Er kommt häufiger im Berliner Weißbier als im Lagerbier vor.

„Langes“ oder schleimiges, fadenziehendes Bier verdankt seine unliebsame Eigenschaft dem *Pediococcus viscosus* oder dem *Bacillus viscosus*. Mit Vorliebe fällt das Berliner Weißbier diesen Fermenten anheim, doch kann auch das Lagerbier „lang“ werden.

b) Eiweißtrübung. Hier handelt es sich um eine grobflockige Ausscheidung von Eiweiß. Die Ursachen dieser spontanen Ausscheidung sind noch nicht genügend erforscht. Pasteurisierte Biere sind dieser Krankheit in erster Linie ausgesetzt.

c) Glutintrübung. Diese Trübung wird ebenfalls durch Eiweißverbindungen verursacht, die sich aber im Gegensatz zur eigentlichen Eiweißtrübung in Form eines sehr feinen Schleiers ausscheiden. Die Biere, die zu dieser Trübung veranlagt sind, sind auch meist sehr kälteempfindlich, d. h. sie trüben sich schleierig beim Abkühlen bis in die Nähe des Gefrierpunktes. Eiweißreiche oder infolge Trockenheit zu schnell gereifte Gersten haben oft „weiße“ Biere, Glutintrübung, Kälteempfindlichkeit zur Folge. Kurz gewachsene und im Sudhaus fehlerhaft verarbeitete Malze geben oft glutintrübe Biere. Vor allem neigen Biere mit zu geringer Acidität zu dieser Trübung, da die Ausscheidung der Glutinkörperchen von einem gewissen hohen Aciditätsgrad abhängig ist. Zu kalte Gärung, träge Gärung, insbesondere träge Nachgärung, zu warme Lagerkeller sind weiter die Ursachen dieser unangenehmsten Bierfehler. Glutintrübe Biere werden beim Erwärmen, desgleichen auf Zusatz von Natronlauge blank, ebenso auf Zusatz des gleichen Volumens Alkohol infolge der Erwärmung, die beim Mischen von Alkohol und Wasser entsteht.

d) Hefentrübung. Sie kann verursacht werden durch normale Hefen, die infolge ungenügender Vergärung des Bieres auf dem Transportfaß oder in der Flasche eine Nachgärung verursachen, sich vermehren und das Bier trüben. Derart hefetrübe Biere klären sich nach einiger Zeit unter Bildung eines grobflockigen Bodensatzes wieder. Schutz gegen diese Biertrübung bietet mit Sicherheit die Endvergärung des Bieres vor dem Ausstoß, desgleichen ein möglichst hoher Kohlensäuregehalt des Bieres (0,4%). Hefentrübung kann auch in weit vergorenen Bieren durch wilde Hefen bewirkt werden, die auf dem Wege der Infektion, meistens durch schlecht gereinigte Leitungen, Schläuche, Gär- und Lagergefäße in das Bier gelangt ist.

e) Hopfenharztrübung tritt verhältnismäßig selten auf und rührt hier von einer Ausscheidung von Hopfenharztröpfchen im Bier, besonders bei schwach vergorenen Bieren her. Derartig fehlerhafte Biere schmecken unangenehm bitter. Manche Fachleute leugnen überhaupt das Vorhandensein der Hopfenharztrübung, sondern führen diesen Fehler auf eine Ausscheidung von öligen Pechtröpfchen zurück.

f) Kleistertrübung wird verursacht durch schlecht verzuckerte Würzen, die noch Stärke oder sich mit Jod färbende Dextrine enthalten. Sie ist oft vergesellschaftet mit Sarcinatrübung, weil dieser Organismus besonders gern in stärkehaltigen Würzen und Bieren vegetiert. Kleistertrübe Biere sind zumeist recht minderwertige Biere; sie sind aber unter allen Umständen leicht zu vermeiden.

g) Metalltrübung. Gegen manche Metalle ist das Bier äußerst empfindlich; namentlich gegen Zinn und Eisen. Helles Bier ist empfindlicher als dunkles. Besonders gefährlich ist das Zinn dem Bier. Zinnmengen von 0,00025 g im hl rufen nach 24 Stunden Trübung des Bieres hervor. Die Metalltrübung hat äußerlich Ähnlichkeit mit der Kälte-trübung, doch unterscheidet sie sich von dieser dadurch, daß sie beim Erwärmen nicht verschwindet.

Untersuchung der Rohstoffe¹.

1. Braugerste. Neben der früher fast allein geübten „Handbonitierung“ der Gerste (s. d.) hat in den letzten Jahren die Beurteilung mehr nach den Ergebnissen der mechanischen und der chemischen Analyse Platz gegriffen.

a) Mechanische Analyse.

1. Tausendkorngewicht. Mittels eines mechanischen Körnerzählers werden 1000 Körner abgezählt und auf einer guten Tariervage gewogen (Beurteilung s. unter Eigenschaften und Wertschätzung der Braugerste S. 420).

2. Keimfähigkeit. Eine abgezählte Menge Körner werden in einem Keimapparat (z. B. im SCHÖNFELDSchen Keimtrichter, Bd. I, 651) 8 Stunden mit Wasser geweicht und danach zum Keimen gebracht. Nach 48 Stunden werden die gekeimten Körner gezählt und in Prozenten ausgedrückt.

3. Keimenergie. Die unter 2. beschriebene Manipulation des Auszählens wird nach 2 und 3 Tagen wiederholt, um festzustellen, ob die Gerste gleichmäßig keimt und wieviel Körner überhaupt kein Wachstum zeigen.

¹ Bearbeitet von C. TEN DOORNKAAT-KOOLMAN.

4. Geruch. Der Geruch soll rein sein, dumpfige Gerste ist nicht einwandfrei und meist eine Folge schlechter Lagerung.

5. Gleichmäßigkeit der Körner. Sie wird mit Hilfe des Gerstensortiersiebes bestimmt. Dieses besteht aus drei übereinandergeschachtelten Sieben mit verschiedener Maschenweite (2,8; 2,5 und 2,2 mm). Die einzelnen Siebungsanteile werden in Prozenten ausgedrückt.

6. Auswuchs. Naß geerntete oder im Felde stark beregnete Gerste zeigt oftmals ausgewachsene Körner. Diese werden aus einer bekannten Anzahl ausgezählt und in Prozenten angegeben.

7. Beschaffenheit des Mehlkörpers. Mittels eines Farinatoms wird eine bestimmte Anzahl Körner quer durchgeschnitten und so der Prozentsatz der glasigen ermittelt. Besser noch läßt sich dieser mit dem Körnerprüfer nach KICKELHAYN ermitteln, der die Körner der Länge nach durchschneidet.

8. Hektolitergewicht. Die Bestimmung erfolgt mittels der Reichsgetreidewage, indem das Mittel aus 3 Bestimmungen gezogen wird.

b) Chemische Analyse.

1. Wasserbestimmung. 2 g einer möglichst fein gemahlenden Durchschnittsprobe der Gerste werden 3 Stunden lang in einem Trockenschrank, am besten in kleinen Wägegläschen, bei 104 bis 105° getrocknet und der Wasserverlust in Prozenten angegeben. Normal sind etwa 11–13% Wasser.

2. Extraktbestimmung. Zur Ermittlung des in der Gerste aufgespeicherten, für die Bierbereitung nutzbar zu machenden Extrakts ist es notwendig, die Stärke durch eine Behandlung mit Dampf unter Druck so weit vorzubereiten, daß sie von Diastase leicht angegriffen wird. Der Gersten-aufschließer nach SEIBRIGER (*W. Brauerei* 1910, 323) ist hierzu besonders eingerichtet.

Der Stärkebrei, hergestellt aus 25 g fein gemahlener Gerste und 100 ccm Wasser, wird durch Behandlung im Gersten-aufschließer während 2 Stunden bei 2–3 Atm. Druck aufgeschlossen, mit 100 g Diastaselösung, die man am besten durch kaltes Extrahieren von diastasereichem (hellem) Malz (50 g Malz + 300 ccm Wasser) während 5–6 Stunden bereitet, versetzt und nach dem Kongreßverfahren (s. unter Malz) vermaischt, bis vollständige Verzuckerung eingetreten ist. Darauf wiegt man die fertige, abgekühlte Maische auf 450 g auf, filtriert und bestimmt pyknometrisch das spez. Gew.

Die Berechnung geschieht nach folgender Formel:

$$\left(\left\{ \frac{c \cdot [d + a + (100 - b)]}{100 - c} \right\} - b \right) \cdot 4 = \text{Extrakt der Gerste.}$$

Darin bedeutet: *a* = Gramm Wasser in der angewandten Gerstenmenge; *b* = Prozent Extrakt des Diastaseauszuges; *c* = Prozent Extrakt der Würze; *d* = Gramm reines Wasser, die zur Bereitung der Maische dienen.

3. Eiweiß. 2 g einer fein gemahlenden Durchschnittsprobe werden nach KJELDAHL mit 25 ccm konz. Schwefelsäure, 2 g Kaliumsulfat und etwas Quecksilber verbrannt, die durch die Destillation ermittelte Menge Stickstoff wird mit dem Faktor 6,25 multipliziert und die sich ergebende Eiweißmenge in Prozenten von der Trockensubstanz ausgedrückt.

4. Schwefelung. 25 g Gerste werden ungemahlen mit 200 ccm Wasser 1/2 Stunde lang stehen gelassen. In diesem Wasser wird durch Reduktion mit Zink und 30%iger Schwefelsäure etwaige schwefelige Säure als Schwefelwasserstoff, am besten durch Schwärzung von Bleiessig, der von Fließpapier aufgesogen ist, nachgewiesen. Man beobachtet 1/2 Stunde lang.

5. Asche. 2 g einer fein gemahlenden Durchschnittsprobe werden in einer Platinschale unter Zusatz von 5 ccm $\frac{n}{1}$ -Natronlauge verkohlt und weiter, wie unter Bier angegeben, verarbeitet.

II. Malz. Zur Beurteilung des Malzes werden folgende Merkmale und Eigenschaften herangezogen:

a) Mechanische Analyse.

1. Tausendkorngewicht, 2. Geruch, 3. Gleichmäßigkeit der Körner, 4. Hektolitergewicht werden mittels der bei der Gerste angegebenen Methoden bestimmt.

5. Beschaffenheit des Mehlkörpers. Mit dem Farinatom wird eine bestimmte Anzahl Körner durchgeschnitten und die Zahlen der mehligten, halbmehligen und glasigen Körner sowie der weißen, bräunlichen und stark gebräunten Körner ermittelt und in Prozenten angegeben.

6. Blattkeimentwicklung. Da die „Auflösung“ eines Malzes mit der Entwicklung des Blattkeims im allgemeinen gleichmäßig fortschreitet, so gibt die Bestimmung der Länge desselben ein Mittel zur Beurteilung an die Hand. Man bestimmt an mehreren hundert Körnern die Länge des Blattkeims und gibt sie an als unter 1/2, 1/2, 2/3, 3/4 und über 3/4.

b) Chemische Analyse.

1. Wassergehalt. Etwa 2 g geschrotene Malz werden 3 Stunden bei 104 – 105° getrocknet und der Wasserverlust in Prozenten vom Malz angegeben.

2. Eiweiß s. unter Gerste b) 3.

3. Extraktbestimmung nach dem Kongreßverfahren. Zur Bestimmung des Extraktes werden 50 g Malzkörner in einen tarierten Maischbecher gewogen und auf einer Schrotmühle von SECK

quantitativ geschrotet. Darauf teigt man das Schrot mit 200 *ccm* 45° warmen Wassers ein und stellt den Becher in ein Wasserbad von 46°, in dem es unter häufigem Umrühren $\frac{1}{2}$ Stunde bei dieser Temperatur belassen wird. Nach deren Verlauf beginnt man, die Temperatur zu erhöhen, u. zw. so, daß sie in der Minute um 1° steigt; es sind also nach 25 Minuten 70 bzw. 71° erreicht, die während einer Stunde eingehalten werden.

Nach 10 weiteren Minuten nach Erreichung der 70° entnimmt man einen Tropfen treberhaltiger Maische aus dem Becher, gibt ihn auf ein Gipsplättchen und läßt einen Tropfen $\frac{n}{10}$ -Jodlösung dazufließen. Tritt keine Blaufärbung mehr ein, so ist die „Verzuckerung“ eingetreten, andernfalls prüft man alle 5 Minuten darauf. Nach Verlauf von insgesamt 1 Stunde 55 Minuten ist der Maischprozeß beendet, der Becher wird abgekühlt und die Maische auf 450 *g* aufgewogen. Das beschriebene Maischverfahren ist das „Kongreßverfahren“. Während des Maischprozesses ist ferner auf den Geruch der Maische zu achten, der rein sein soll. Die Maische wird durch ein Faltenfilter filtriert, auf das der ganze Becherinhalt auf einmal möglichst schnell gegeben wird. Die Zahl der Filtrationen bis zum Blankfiltrieren ist anzugeben. Nach 6maligem Zurückgießen nicht „blank“ laufende Würze wird als „trübe“, „schleirig“ bezeichnet.

Das „Würze“ genannte Filtrat wird zu folgenden Feststellungen benutzt:

α) Spezifisches Gewicht. Dieses wird durchweg pyknometrisch bei 17,5° ermittelt und der entsprechende Prozentgehalt aus der BALLING-Tabelle (Bd. I, 766) ermittelt.

β) Farbe. Die Farbtiefe wird durch Vergleich mit 200 *ccm* Wasser, dem einige Tropfen $\frac{n}{10}$ Jodlösung zugesetzt sind, ermittelt und der zur Erzielung einer gleichen Farbtiefe nötige Zusatz in *ccm* angegeben. Der Vergleich erfolgt in Planküvetten von gleicher Breite.

Als „Farbtypus“ der Würze bezeichnet man die zur Färbung von 100 *ccm* Wasser nötige Anzahl *ccm* $\frac{n}{100}$ -Jodlösung, auf 100 *g* Extrakt umgerechnet.

γ) Säure. Die Bestimmung wird, wie unter Bier beschrieben, ausgeführt.

δ) Maltose. 25 *g* Würze werden genau auf 200 *g* verdünnt und von dieser Flüssigkeit 25 *ccm* zur Reduktion von 50 *ccm* FEHLINGScher Lösung benutzt. Der Zulauf erfolgt in einer Minute, gekocht wird mit Deckel 4 Minuten lang, darauf sofort heiß filtriert. Aus der Menge Kupferoxydul, die nach Veraschen des Filters und Reduzieren im Wasserstoffstrom bestimmt wird, ergibt sich nach Abzug von 2 *mg* und Multiplikation mit dem Verdünnungsfaktor nach der WEINSchen Tabelle die Menge Maltose in der Würze.

Berechnet wird die Maltose dann auf 100 *g* Extrakt.

ε) Eiweiß der Würze. Die Bestimmung wird ausgeführt, wie unter Bier beschrieben.

ζ) Mit Hilfe des spez. Gcw der Würze und des Wassergehalts des Malzes erfolgt die Extraktberechnung nach folgender Gleichung:

$$\text{Prozent Extrakt im Malz (lufttrocken)} = \frac{\text{Extraktprozente der Würze} \cdot (800 - \text{Wasserprozente})}{(100 - \text{Extraktprozente der Würze})}$$

und daraus

$$\text{Prozent Extrakt in Trockensubstanz} = \frac{\text{Extraktprozente im Malz} \cdot 100}{100 - \text{Wasserprozente}}$$

4. Auflösung. Die Auflösung wird einmal nach der Beschaffenheit des Mehlkörpers (s. a. 5.) festgestellt, indem die Anzahl glasiger, halbglasiger und mehligter Körner ermittelt und daraus ein Schluß gezogen wird. Außerdem gibt der Unterschied zwischen den Extraktzahlen des Malzes, einmal als Schrot und einmal als Mehl (SECK-Feinmühle) vermaischt, ein Bild von der Auflösung.

5. Diastatische Kraft. Die Menge eines aus 25 *g* Malz und 500 *ccm* Wasser durch Digerieren während 6 Stunden hergestellten Diastaseauszuges, die nötig ist, um aus einer Stärkelösung so viel Zucker zu bilden, daß dieser genau 5 *ccm* FEHLINGScher Lösung reduziert, wird ermittelt. Die Berechnung erfolgt auf Grund der Annahme, daß die diastatische Kraft = 100 ist, wenn 0,1 *ccm* des Auszuges genügen, um die nötige Menge Zucker zu erzeugen.

Zur Bestimmung bedient man sich des REISCHAUERSchen Sternes. Er besteht aus einem Gestell mit Handgriff, in welchem 10 Reagiergläschen in Kreisform aufgestellt werden können. Das Ganze steht in einem zylindrischen Kochgefäß aus Blech, das erhitzt wird. Wachsende Mengen (0,1, 0,2, 0,3 u. s. w. *ccm*) des Diastaseauszuges läßt man auf immer die gleiche Menge (10 *ccm*) 2% iger Stärkelösung bei 18,5° 1 Stunde lang wirken, setzt je 5 *ccm* FEHLINGScher Lösung zu, kocht 20 Minuten lang und ermittelt die Probe, die der gestellten Forderung am nächsten kommt.

6. Schwefelung. Bestimmung wie unter Gerste a) 4.

7. Säure im Malz. Man ermittelt diese nach dem Tüpfelverfahren (s. unter Bier 1e) in einem Auszuge, der aus 50 *g* Malz mit 200 *ccm* 20% igem Alkohol in 6 Stunden hergestellt ist.

III. Hopfen. Neben der hier noch sehr stark geübten Bonitierung nach äußeren Merkmalen: Größe der Spindel, Gleichmäßigkeit der „Pflücke“, Lupulinreichtum, Reinheit der Farbe, Geruch u. s. f. hat in neuerer Zeit eine Beurteilung auch nach dem Bitterstoffgehalt, dem Eiweiß- und dem Wassergehalt Platz gegriffen.

1. Wassergehalt wird durch Trocknen im evakuierten Exsiccator über konz. Schwefelsäure während 2–3 Tage ermittelt.

2. Bitterstoffgehalt. 10 *g* feingemahlener Hopfen werden mit 250 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff $2\frac{1}{2}$ Stunden langsam geschüttelt (am besten Schüttelapparat, der 15 Umdrehungen in der Minute

macht), darauf wird rasch filtriert und in 100 *ccm* mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert.

Anzahl *ccm* Lauge $\times 0,04 = g$ Lupulinsäure in 100 *ccm* Extrakt.

3. Eiweiß wird in der unter Gerste angegebenen Weise ermittelt.

4. Schwefelung. Die Prüfung erfolgt mit dem Extrakt, der aus 10 *g* Hopfen mit 200 *ccm* Wasser entsteht, in der unter Gerste b) 4 beschriebenen Weise.

IV. Pech. Die Brauchbarkeit eines Pechs hängt von seiner Sprödigkeit, seinem Schmelzpunkt, seiner geschmacklichen Indifferenz, seiner Löslichkeit in 96 % igem Alkohol und seiner Viskosität bei 200° ab. Ein gutes Brauerpech ist nicht zu spröde, da es sonst zu leicht von den Gefäßwandungen abspringt. Sein Schmelzpunkt soll nicht zu niedrig, aber auch nicht zu hoch liegen (zwischen 40 und 50°). An Wasser oder 4 % igen Alkohol soll es keine Geschmackstoffe abgeben, ebenso nicht an Bier.

Zur Prüfung auf Geschmacksabgabe gießt man mehrere verschließbare Gefäße mit dem Pech aus, füllt sie mit den betreffenden Flüssigkeiten (Bier u. s. w.) und prüft nach 2–3 Tagen.

Der Schmelzpunkt wird in einem Schmelzpunktbestimmungsröhrchen in einem Wasserbade bestimmt, indem man die Temperatur ermittelt, bei der das zuvor feingestoßene Pech beginnt zusammenzulaufen. Das Glasröhrchen wird in der Nähe der Quecksilberkugel eines Thermometers befestigt.

Die Viskosität wird in dem ENGLERSchen Viskosimeter geprüft. Als Wärmeüberträger dient am besten Paraffin. Die Viskosität wird bei 190°, 200° und 220° ermittelt.

Die Asche wird durch Veraschen im Porzellantiegel festgestellt; beträgt sie mehr als 0,3%, so ist sie qualitativ auf *Cr*, *Pb* und *Ba* zu prüfen.

Auf Wasser im Pech wird geprüft, indem man schmelzendes Pech auf Spratzen beobachtet.

V. Brauwasser. Die Kenntnis der Zusammensetzung eines Brauwassers ist für den Brauer von größter Wichtigkeit, muß er doch nach den neueren Forschungen von WINDISCH und seinen Mitarbeitern namentlich die Sulfate und danach die Carbonate als unedlen Geschmack gebende Stoffe betrachten und daher möglichst vermeiden.

Neuere Arbeiten von WINDISCH, TEN DOORNSKAAT-KOOLMAN und KRUMHAAR haben nun ergeben, daß die bisher geübte Art der Berechnung der Salze eines Wassers aus den durch Analyse ermittelten Säuren und Basen in vielen Fällen nicht richtig ist, da die jeweiligen Mengenverhältnisse der einzelnen Carbonate (CaCO_3 , MgCO_3 und Na_2CO_3) untereinander nicht den Ergebnissen entsprechen, die man durch Kochen eines Wassers am Rückflußkühler in $\frac{1}{2}$ Stunde oder durch starkes Durchblasen von Luft bei 80° erhält. Mit anderen Worten: Die sich auf diese Weise ausscheidende Menge CaCO_3 ist größer, als sie in dem Wasser nach der Berechnung sein könnte.

Umfangreiche Versuche haben ergeben, daß man alles CaCO_3 , das ja als Bicarbonat in Lösung ist, durch Zusatz berechneter Mengen Ca(OH)_2 -Wasser ausfällen kann, ohne daß von dem zugesetzten CaO durch Umsetzung mit MgSO_4 etwas in Lösung gehen könnte.

Diese Menge Ca(OH)_2 -Wasser soll so groß sein, daß dadurch alle halbgebundene und freie Kohlensäure (CO_2) abgebunden wird. Es empfiehlt sich, den Ca(OH)_2 -Zusatz einmal um 2 *ccm* niedriger als die errechnete Menge zu bemessen, einmal um 2 *ccm* höher und einmal die errechnete Menge selbst zuzusetzen, 3 Versuche, die mit je 100 *ccm* Wasser schnell ausgeführt werden können. Man kocht die Proben 1 Minute lang am Rückflußkühler auf und bestimmt im Filtrat das noch vorhandene CaO , das als Nichtcarbonat im Wasser gewesen sein muß, abgesehen von 0,8 *g* pro *hl*, die als 1,4 *g* CaCO_3 dauernd in Lösung bleiben. Zu beachten ist, daß MgCO_3 auch als Monocarbonat ziemlich wasserlöslich ist.

Berechnung: Das ausgefällte CaO zuzüglich 0,8 *g* ist Carbonatkalk; die restliche CO_2 ist als MgCO_3 und Na_2CO_3 vorhanden. Das verbliebene CaO war CaSO_4 , CaCl_2 oder $\text{Ca(NO}_3)_2$. Das restliche MgO verteilt sich auch auf die 3 Säuren H_2SO_4 , HCl , HNO_3 .

MgSO_4 und CaSO_4 lassen sich im Rückstand des Wassers durch Digerieren desselben mit Methylalkohol, dem 5% Äthylalkohol zugesetzt sind, trennen.

Die so erhaltenen Resultate entsprechen dem durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen erzielten „Entcarbonisierungseffekt“.

Zu beachten ist noch, daß beim Kochen während 1 Minute Umsetzungen zwischen MgCO_3 und CaSO_4 nicht stattfinden.

Untersuchung des Bieres.

I. Chemische Untersuchung.

a) Bestimmung des Extraktes. 1. Als scheinbaren Extrakt bezeichnet man den Prozentgehalt, der nach der BALLINGSchen Extraktabelle (Bd. I, 766) dem bei 17,5° ermittelten *spez. Gew.* des von Kohlensäure befreiten Bieres entspricht. Das Entfernen der Kohlensäure zu diesem Zweck geschieht durch langanhaltendes Schütteln des Bieres in geräumigen Glasflaschen.

2. Der wirkliche Extrakt ist der sich aus dem *spez. Gew.* des entgeisteten Bieres nach der BALLING-Tabelle ergebende Prozentgehalt. Zu seiner Ermittlung werden 100 *g* des von Kohlensäure befreiten Bieres in einem tarierten Kochkolben unter Zusatz von etwa 50 *g* Wasser bis zur Hälfte eingeeengt, abgekühlt, wieder auf 100 *g* aufgewogen und bei 17,5° pyknometriert. Die Einwage und die Trierung auf einer technischen Wage, die auf 0,01 *g* Belastung reagiert, genügen.

b) Der Alkoholgehalt wird folgendermaßen ermittelt. Die bei der Bestimmung 2 abziehenden Dämpfe werden im LIEBIGschen Kühler kondensiert, in einem geräumigen und ebenfalls auf der technischen Wage tarierten Kölbchen aufgefangen und nach beendeter Destillation auf 100 *g* aufge-

wogen. Das *spez. Gew.* dieses Destillates, bei 15° pyknometrisch ermittelt, ergibt nach der Alkoholtabelle von K. WINDISCH (s. Äthylalkohol, Bd. I, S. 781) den Alkohol in Prozenten.

Diese 3 so ermittelten Werte gestatten nun, mit Hilfe der von BALLING aufgestellten Stammwürzenformel

$$E = \frac{100(2,0665 \cdot A + Ew)}{1,0665 \cdot A + 100}$$

die Berechnung der „Stammwürze“ E des Bieres.

Ew = wirklicher Extrakt, Es = scheinbarer Extrakt, A = Alkoholprocente.

Ferner ergibt sich aus der Formel $\frac{(E-Es) \cdot 100}{E}$ der scheinbare Vergärungsgrad (Vs), d. h. die in Prozenten ausgedrückte, scheinbar vergorene Menge des Gesamtextraktes; und weiter aus der Formel $\frac{(E-Ew) \cdot 100}{E}$ der wirkliche Vergärungsgrad (Vw).

c) Endvergärung des Bieres. Als endvergoren bezeichnet man ein Bier, dessen Gehalt an durch Hefe vergärbarem Zucker praktisch gleich Null ist.

Die Prüfung geschieht in der Weise, daß man 200 g Bier mit 20 g frisch abgepreßter, hochvergärender untergärer Hefe innig vermennt und es unter Watteverschluß in einem hohen Kolben 3 Tage lang bei 25° gären läßt. Nach dieser Zeit filtriert man durch ein Faltenfilter von der Hefe ab, bis das Filtrat nur noch schwach getrübt ist. Darauf wird das Bier, wie unter a) 1 beschrieben, entkohlensäuert und das *spez. Gew.* bei 17,5° bestimmt. Der diesem Gewichte nach der BALLINGSchen Extraktabelle entsprechende Prozentgehalt gibt den scheinbaren Extrakt des endvergorenen Bieres. Als Endvergärungsgrad bezeichnet man dann die in Prozenten ausgedrückte, scheinbar vergorene Menge des Gesamtextraktes der Stammwürze.

Für sog. Süßbiere, d. h. Biere, denen ein großer Prozentsatz unvergorenen Zuckers eigen ist, empfiehlt es sich, die Gärdauer auf 4–5 Tage zu verlängern.

d) Eiweiß. 50 g entkohlensäuerter Bier werden in 1 l enthaltenden Jenaer Kolben unter Zusatz von etwa 10 ccm konz. Schwefelsäure (95%) auf einem Asbestdrahtnetz bis zu Sirupdicke eingengt. Darauf fügt man weitere 20–25 ccm konz. Schwefelsäure, etwa 2 g Kaliumsulfat und ein paar Kugeln Quecksilber hinzu und verbrennt im Abzuge, bis alles weiß ist. Darauf erfolgt die Destillation des gebildeten Ammoniaks nach der KJELDAHLSchen Methode in eine Vorlage mit Schwefelsäure von bekanntem Gehalt. Die ermittelte Anzahl g Stickstoff, multipliziert mit 2 und dem Faktor 6,25, ergibt den Eiweißgehalt in 100 g Bier. Man berechnet auf Prozente vom Extrakt.

e) Säurebestimmung. Wie Arbeiten von W. WINDISCH und seinen Mitarbeitern erwiesen haben, hängt von dem Säuregehalt des Bieres zu einem gewissen Teil sein mehr oder minder schneidiger Geschmack ab.

Während aber für die Weinanalyse bestimmte Vorschriften bezüglich der Ausführung der Bestimmung bestehen, liegen für das Bier keine allgemein anerkannten Vorschriften vor. Daher erklären sich die mannigfachen Methoden der einzelnen Analytiker. Da indes neuere Untersuchungen von LEBERLÉ und LÜERS (*Z. ges. Brauw.* 1914, Heft 14) über Messungen von Wasserstoffionenkonzentrationen in Bier die Titration gegen neutrales Lackmuspapier nach der Tüpfelmethode als die beste erscheinen lassen, so soll die Titration gegen rotes Phenolphthalein hier nur erwähnt sein.

Die Titration gegen neutrales Lackmuspapier geschieht in der Weise, daß man 100 g Bier durch Erwärmen auf 40° und Halten bei dieser Temperatur während einer halben Stunde entkohlensäuert und es dann vorsichtig mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge neutralisiert, indem man es fortlaufend gegen das Papier prüft. Die Anzahl verbrauchter ccm, multipliziert mit 0,009, gibt die Gramme Säure in 100 g Bier, ausgedrückt als Milchsäure. Pilsener und Münchener Exportbiere haben 0,1100–0,1600% Säure, gewöhnliche Lagerbiere meist weniger (bis 0,06% abwärts, niedriger ist anormal).

f) Bestimmung der Dextrine. Zu diesem Zwecke werden 50 g Bier mit 15 ccm Salzsäure von 25% und 150 ccm Wasser in einem geräumigen Kolben am Rückflußkühler 2 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Darauf neutralisiert man mit Natronlauge und gibt nach dem Erkalten die Flüssigkeit in einen 300 ccm fassenden Meßkolben, der bis zur Marke mit Wasser nachgefüllt wird.

Mit 25 ccm dieses Gemisches werden nach der Vorschrift von WEIN 60 ccm FEHLINGScher Lösung, die mit 60 ccm Wasser versetzt sind, reduziert, indem man die Reduktionsflüssigkeit in einer Minute zulaufen und noch 2 Minuten kochen läßt. Das reduzierte Kupferoxydul wird als Cu zur Wägung gebracht und nach Abzug von 2 mg von diesem Gewicht und Multiplikation mit der Zahl der Verdünnungen nach der WEINSchen Tabelle die entsprechende Dextrosemenge festgestellt. Dann ist Dextrose $\times 0,9$ = Prozent Dextrin im Bier. Man berechnet auf 100 g Extrakt.

g) Asche. Die Veraschung von Bier geschieht in der Weise, daß man nach dem Eindampfen in der Platinschale unter Zusatz von 10 ccm $\frac{n}{1}$ -Natronlauge den Rückstand verkohlt, den Kohlekuchen mit Alkohol anfeuchtet und mit einem Pistill vorsichtig fein zerreibt, dann einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zusetzt und nach dem vorsichtigen Vertreiben der Feuchtigkeit auf dem Wasserbade die Kohle verbrennt. Dadurch gewinnt man einen reinweißen Rückstand in kürzester Zeit. Die Untersuchung auf Kieselsäure, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure und Alkalien geschieht nach den gebräuchlichen Methoden.

h) Künstliche Süßmittel. Unter diesen kommt nur für sog. Süßbiere hauptsächlich das Saccharin in Frage, das mittels Äthers aus dem Bier gelöst und als solches nachgewiesen wird.

i) Konservierungsmittel. Während in Deutschland derartige Mittel wohl kaum angewandt werden, findet man bisweilen das eine oder andere in ausländischen Produkten. Hierher gehören namentlich schwefelige Säure, die durch Destillation des Bieres unter Zusatz von Phosphorsäure und Auffangen der Dämpfe in Jodlösung nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden kann. Sodann spielt noch die Salicylsäure eine Rolle. Diese wird ausgeäthert und identifiziert. Borsäure, die auch vereinzelt angewandt wird, kann am einfachsten durch eine Flammenreaktion in der Asche nachgewiesen werden.

k) Jodprobe. Die Prüfung eines Bieres auf „Jodnormalität“ geschieht in der Weise, daß man 5 ccm Bier mit 25 ccm Alkohol kräftig schüttelt, von dem ausfallenden Dextrin und etwaigen Kleisterteilchen dekantiert, diese mit 5 ccm Wasser wieder in Lösung bringt und mit einem Tropfen $\frac{n}{10}$ -Jodlösung das Auftreten einer blauvioletten Färbung beobachtet. So wenig es erwünscht ist, alle Stärke während des Sudprozesses in Maltose überzuführen, ebenso wenig darf noch nicht abgebaute, mit Jod Blaufärbung gebende Stärke im Bier sein.

II. Die biologische Untersuchung.

Diese erstreckt sich in erster Linie darauf, nach den Lebewesen zu forschen, die die Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigen. Es genügt meistens eine Untersuchung des entstandenen Bodensatzes, bisweilen sind eingehendere Untersuchungsmethoden angebracht, z. B. beim Nachweis der so sehr gefürchteten *Sarcina*.

Die Untersuchungen werden meist zusammen mit der Haltbarkeitsprobe ausgeführt.

III. Die Haltbarkeitsprobe

soll eine Handhabe geben zur Beurteilung, ob das Bier chemisch und biologisch so ist, daß es den gebräuchlichen Anforderungen in dieser Richtung entspricht. Ein etwa entstehender Bodensatz ist auf seine Zusammensetzung zu untersuchen, ob er durch Hefen oder Bakterien hervorgerufen ist oder ob er infolge einer Eiweißausscheidung entstanden ist. Für Lagerbiere ist eine Haltbarkeit von 3–4 Wochen erforderlich, Exportbiere sollen eine mehrmonatige Reise auch in den Tropen ertragen. Letztere werden wohl stets pasteurisiert, d. h. mehrere Stunden auf 70° erhitzt, bevor sie zum Versand kommen.

IV. Die Geschmacksprobe.

Durch sie kann der Nichtfachmann nur allgemein beurteilen, ob das Bier hinreichend Kohlensäure enthält, nicht verdorben ist, überhaupt den Anforderungen, die man an ein normales Bier stellen kann, genügt.

Wirtschaftliches¹.

Die Besteuerung des Bieres. Eine staatliche (territoriale) Bierbesteuerung kam in Deutschland zuerst im 15. und 16. Jahrhundert auf, im Ausland (England und Frankreich) noch später, erst im 17. Jahrhundert. Doch war auch schon in früherer Zeit das Bier bzw. die Bierbereitung nicht abgabefrei. Viele deutsche Städte erhoben bereits im Mittelalter eine Biersteuer unter mannigfachen Namen, wie „Umgeld“, „Ziese“, „Zapfenzins“, „Kesselsteuer“, „Bierpfennig“ u. s. w.

Jetzt haben sich fast alle Kulturstaaten diese ergiebige Steuerquelle erschlossen. Von den europäischen Staaten erhebt nur die Schweiz keine Steuer von dem im Lande gebrauten Bier.

Die staatliche Bierbesteuerung knüpft heutzutage allgemein an die Biererzeugung an; die Steuer wird als indirekte Steuer vom Brauer erhoben, der sie weiter auf den Konsum abzuwälzen hat. Man unterscheidet drei verschiedene Arten der Steuererhebung:

a) Die Rohmaterialsteuer nach dem Gewicht oder der Menge der verwendeten Braustoffe (Malz bzw. Malzersatzstoffe, wie Zucker, Reis u. s. w.).

b) Die Halbfabrikatsteuer, die entweder direkt nach dem Extraktgehalt bzw. nach dem spez. Gew. der Würze, oder indirekt nach dem amtlich festgestellten (ge-
eichten) Raumgehalt des Maischbottichs erhoben wird.

c) Die Fabrikatsteuer vom fertigen Bier nach dem Raumgehalt der in den Konsum gegebenen Versandgefäße.

Die Rohmaterialsteuer wird der Regel nach als Vermahlungssteuer durch Verwiegung des Malzes auf Malzsteuermühlen mit selbsttätiger Verwiegungsvorrichtung erhoben, so im Norddeutschen Brausteuergebiet (hier für kleinere Brauereien noch Steuererhebung auf Brauanzeige und Fixation), in Bayern, Württemberg, Baden, Elsaß-Lothringen und Schweden. Die Maischbottichsteuer besteht noch fakultativ neben der Malzgewichtsteuer in den Niederlanden. Nach dem Extraktgehalt der

¹ Bearbeitet von H. SCHULZE-BESSE.

Übersicht der staatlichen Bierbesteuerung und der Einfuhrzölle für Bier in den Hauptländern.

Land	Art der Steuer (Datum des Gesetzes)	Staatliche Biersteuer				Einfuhrzoll für Bier	
		Steuerfuß	Einzelheiten über Erhebung etc.	Steuertrag 1000 M.	Steuer- rückvergütung bei der Ausfuhr	in Fässern	in Flaschen
Deutsches Reich a) Norddeutsches Brau- steuerggebiet	Malz- gewichtsteuer (Gesetz vom 15. Juli 1909)	Für die ersten 250 dz 14,00 M. " " folgenden 1250 " 15,00 " " " " 1500 " 16,00 " " " " 2000 " 18,00 " " den Rest 20,00 " pro Doppelzentner Der Doppelzentner Zuckerstoffe (nur bei Bereitung obergäriger Biere zu- lässig) wird mit dem 1 1/2 fachen des Malzes besteuert	Die Erhebung geschieht als Ver- mahlungssteuer auf Malzsteuer- mühlen mit selbsttätigen Ver- wiegungsvorrichtungen oder auf Brauanzeige oder auf Fixation. — Surrogatverbot, für ober- gäriges Bier Zucker Verwendung gestattet.	127 456 (1912/13)	Berechnet sich nach der Aus- beute	9,65 M. für 100 kg oder 12,70 M. für 1 hl. Bei der Einfuhr von Bier aus einem der fünf deutschen Brausteuerge- biete in ein anderes wird eine Übergangsabgabe erhoben, die sich bemißt nach der für das ausge- führte Bier verwendeten Malzmenge und auf Grund des Bundesratsbeschlusses vom 22. Juni 1911 ein- heitlich geregelt ist	
b) Bayern	Malz- gewichtsteuer (Gesetz vom 18. Mai 1910)	Bei einem Malzverbrauch bis zu 1000 dz 15,00 M. von mehr als 1000 bis 1500 " 15,50 " " " 1500 " 2000 " 16,00 " " " 2000 " 2500 " 16,50 " " " 2500 " 3000 " 17,00 " " " 3000 " 3500 " 17,50 " " " 3500 " 4000 " 18,00 " " " 4000 " 4500 " 18,50 " " " 4500 " 5000 " 19,00 " " " 5000 " 6000 " 19,50 " " " 6000 dz 20,00 " pro Doppelzentner	Die Erhebung erfolgt mittels selbsttätiger Wägevorrichtungen. — Surrogatverbot.	64 289 (1912)	desgleichen		
c) Württemberg	Malz- gewichtsteuer (Gesetz vom 16. Aug. 1909)	Für die ersten 250 dz 14,30 M. " " folgenden 1250 " 17,60 " " " " 1500 " 19,80 " " " " 2000 " 20,90 " " den Rest 22,00 " pro Doppelzentner	Die Steuer wird mittels auto- matischer Wägeapparate er- hoben. — Surrogatverbot.	12 810 (1912)	desgleichen		
d) Baden	Malz- gewichtsteuer (Gesetz vom 25. Januar 1910)	Für die ersten 250 dz 15,00 M. " " folgenden 1250 " 17,50 " " " " 1500 " 20,00 " " " " 2000 " 21,00 " " den Rest 22,00 " pro Doppelzentner	Steuererhebung erfolgt mittels automatischer Wägeapparate. — Surrogatverbot.	12 087 (1912)	desgleichen		

e) Elsaß-Lothringen	Malz- gewichtsteuer (Gesetz vom 22. Juli 1909)	Für die ersten 250 dz 15,00 M. " folgenden 1 250 " 17,00 " " " 1 500 " 19,00 " " " 2 000 " 21,00 " " den Rest 23,00 " pro Doppelzentner	Die Erhebung der Steuer geschieht durch automatische Wägeapparate. — Surrogatverbot.	5 748 (1912)	desgleichen	
Österreich-Ungarn	Würzesteuer (Gesetz vom 1. Sept. 1899)	34 Heller pro Hektolitergrad Extrakt	Für Brauereien mit weniger als 2000 hl Jahresproduktion kommen 15%, für solche mit 2000 bis 5000 hl 10% und für solche mit 5000 — 15 000 hl 5% Steuer in Abzug. Erhebung mittels des Würze-Kontroll-Meßapparats System ERHARD-SCHAU.	104 976 (1912)	3 Kronen pro hl Bier oder 34 Heller pro Hektolitergrad Extrakt	5 Kronen pro 100 kg 18 Kronen pro 100 kg
Großbritannien und Irland	Würzesteuer (Gesetz vom 1. Nov. 1897)	7 Schillinge 9 Pence pro Barrel (163 $\frac{1}{2}$ l) Würze im spez. Gew. von 1055 ^o	Die Steuerfestsetzung nach Menge und spez. Gew. der Würze erfolgt nicht lediglich nach den direkt gewonnenen Messungsergebnissen, sondern richtet sich gleichzeitig nach dem tatsächlichen Ausbeuteverhältnis des Malz- und sonstigen Materialverbrauches der betreffenden Brauerei. — Außer der Steuer noch jährliche Lizenzgebühr.	269 287 (1912/13)	6 Schillinge 9 Pence pro Barrel	8 Schillinge 3 Pence bis 1 £ 17 Schillinge für 36 Gallonen, je nach dem spez. Gew. der Würze
Frankreich	Würzesteuer (Gesetz vom 29. Dez. 1900)	25 Centimes pro Hektolitergrad	Außer der Steuer noch jährliche Lizenzgebühr.	12 853 (1913)	Berechnet sich nach der Ausbeute	Vertragstarif: 9 Frs. pro 100 kg brutto Allgemeiner Tarif: 14 Frs. pro 100 kg brutto
Belgien	Malz- gewichtsteuer (Gesetz vom 30. Dez. 1901)	10 Frs. pro 100 kg Malzschrot	—	—	2,20 Frs. pro hl	5 Frs. pro hl 7 Frs. pro hl
Niederlande	Malz- gewichtsteuer (überwiegend) oder Maisch- raumsteuer (Gesetz vom 25. Juli 1871)	3 Gulden 50 Cents pro 100 kg Malzschrot oder 1 Gulden pro hl Bottichraum.	—	2 410 (1913)	Für schweres Bier 1 Gulden pro hl, für anderes 62,5 Cents pro hl	3 Gulden pro hl.

Land	Staatliche Biersteuer				Einfuhrzoll für Bier	
	Art der Steuer (Datum des Gesetzes)	Steuerfuß	Einzelheiten über Erhebung etc.	Steuerertrag 1000 M.	Steuer- rückvergütung bei der Ausfuhr	in Fässern in Flaschen
Dänemark	Fabrikat- steuer (Gesetz v. 8. Juni 1912)	9,50 Kronen pro <i>hl</i> Bier	Die Steuer gilt nur für Bier mit mehr als 2 1/4 % Alkoholgehalt. Es werden dabei folgende Ermäßigungen zugestanden: 2 Kronen auf 1 <i>hl</i> für die ersten 2000 <i>hl</i> , 1,50 Kronen auf 1 <i>hl</i> für die nächsten 2000 <i>hl</i> , 1 Krone auf 1 <i>hl</i> für die nächsten 2000 <i>hl</i> , 0,50 Kronen auf 1 <i>hl</i> für die nächsten 2000 <i>hl</i> , die jede einzelne Brauerei jährlich zum inländischen Verbrauch abgibt. Leichte obergärige Biere steuerfrei. Herstellung von Bier mit mehr als 6 % Alkoholgehalt verboten.	—	—	0,27 Kronen pro <i>kg</i> brutto 0,33 Kronen pro <i>kg</i> brutto
Norwegen	Fabrikat- steuer (Gesetz vom 28. Juni 1912)	Für Bier mit einem Alkoholgehalt bis 2,25 Gew.-% (Kl. 1) 2 Öre pro Liter, für Bier mit mehr als 2,25 bis 3,25 Gew.-% Alkoholgehalt (Kl. 2) 8 Öre pro Liter und für Bier mit über 3,75 bis 5,50 Gew.-% Alkoholgehalt (Kl. 3) 17 Öre pro Liter.	Bier mit mehr als 5,50 Gew.-% Alkoholgehalt darf nicht gebraut werden. — Surrogatverbot.	—	6,6 Öre pro Liter Bier	0,25 bis 0,45 Kronen pro Liter 0,30 bis 0,55 Kronen pro Liter
Schweden	Malz- gewichtsteuer (Gesetz vom 20. Aug. 1909)	Für die ersten 100 000 <i>kg</i> 17 Öre " " nächsten 100 000 " 20 " " " den Rest 23 " pro <i>kg</i>	Die Erhebung geschieht durch selbsttätige Wägeapparate. Verwendung von Surrogaten bei steuerpflichtigen Bieren verboten. Bier mit weniger als 6 % Stammwürze (Dünnbier) steuerfrei.	6 068 (1912/13)	Berechnet sich nach der Ausbeute	0,12 Kronen pro <i>kg</i> 0,20 Kronen pro Liter
Rußland	Malz- gewichtsteuer (Gesetz vom 30. Juni 1905)	1 Rubel 37 Kopeken bis 2 Rubel pro Pud (16,85 <i>kg</i>) Malz (je nach der Ausbeute)	Außerdem ist eine sog. Patentsteuer zu zahlen. — Surrogatverbot.	45 469 (1911)	Berechnet sich nach der Ausbeute	3,50 Rubel Gold pro Pud brutto 7,20 Rubel Gold pro Pud brutto

Finnland	Malzgewichtsteuer (Gesetz vom 21. Jan. 1910)	Für die ersten 50 000 kg 8,00 finn. M. über 50 000 " 8,15 " " " 150 000 " 8,40 " " " pro 10 kg Malz	2 815 (1912)	—	30 finnische Mark pro 100 kg brutto	0,50 finnische Mark pro Flasche
Rumänien	Fabrikat- steuer (Gesetz vom 1. April 1901)	2 Leu pro Dekaliter (1 Leu = 0,80 M.)	3 659 (1913/14)	Ausgeführtes Bier steuerfrei	30 Leu pro 100 kg	50 Leu pro 100 kg
Italien	Würzesteuer (Gesetz vom 23. Nov. 1891)	1,20 Lire pro Hektolitergrad	7 738 (1912/13)	12 Lire pro hl	Vertragstarif: 3 Lire, Allgemeiner Tarif: 12 Lire pro hl	Vertragstarif: 3 Lire, Allgemeiner Tarif: 20 Lire pro 100 Flaschen
Vereinigte Staaten von Amerika	Fabrikat- steuer (Gesetz vom 1. Juli 1902)	1 Dollar pro Barrel (117,3 l)	278 321 (1912/13)	Ausgeführtes Bier steuerfrei	23 Cents pro Gallone (3,78 Liter)	45 Cents pro Gallone

Würze kommt die Biersteuer u. a. in Österreich-Ungarn (mittels des automatischen Würzekontrollmeßapparats System ERHARD-SCHAU), in England, Frankreich und Italien zur Erhebung. Die Fabrikatsteuer ist u. a. eingeführt in Dänemark, Norwegen und den Vereinigten Staaten von Amerika.

Bemerkt sei, daß das Deutsche Reich hinsichtlich der Bierbesteuerung in fünf Gebiete zerfällt. Für Bayern, Württemberg und Baden ist nämlich die Erhebung der Biersteuer durch Art. 35, Abs. 2 der Reichsverfassung der Landesgesetzgebung vorbehalten, und außerdem bildet noch das Reichsland Elsaß-Lothringen ein eigenes Steuergebiet, so daß der reichsgesetzlichen Regelung der Bierbesteuerung nur die noch übrigen Gebietsteile des Deutschen Reiches, unter der Bezeichnung „Norddeutsches Brausteuerggebiet“ zusammengefaßt, unterstehen.

Ferner ist zu erwähnen, daß sich die Abgabenerhebung vom Bier im Deutschen Reiche nicht auf die staatliche Brausteuern beschränkt. Außerdem können nämlich die Gemeinden von dem am Orte gebrauten und dem in den Ortsbezirk eingeführten Bier eine kommunale Biersteuer bis zum Höchstbetrage von 65 Pf. für das Hektoliter erheben; doch darf die Steuer für Bier mit einem Alkoholgehalt bis zu 1¾ vom Hundert nicht mehr als 30 Pf. für das Hektoliter betragen. Ähnliche kommunale Abgaben finden sich vielfach auch im Auslande, ferner den Brauereien auferlegte Lizenzsteuern.

Eine Übersicht der staatlichen Bierbesteuerung in den Hauptländern mit näheren Einzelheiten über die Art der Steuererhebung, das Datum des Steuergesetzes, den Steuerfuß, sonstige bemerkenswerte Punkte, den Steuerertrag, die Steuerrückvergütung bei der Bierausfuhr, sowie die erhobenen Biereinfuhrzölle bietet die vorstehende tabellarische Zusammenstellung.

Statistisches.

A. Anbau, Ernteertrag, Preise und Ein- und Ausfuhr der Brauerei-Rohstoffe.

1. Gersten-Anbau und -Ertrag in den Hauptanbauländern.

L a n d	1890		1900		1905		1910		1911		1912		1913	
	Anbau- fläche 1000 ha	Ertrag 1000 dz	Anbau- fläche 1000 ha	Ertrag 1000 dz	Anbau- fläche 1000 ha	Ertrag 1000 dz	Anbau- fläche 1000 ha	Ertrag 1000 dz	Anbau- fläche 1000 ha	Ertrag 1000 dz	Anbau- fläche 1000 ha	Ertrag 1000 dz	Anbau- fläche 1000 ha	Ertrag 1000 dz
Deutsches Reich (Sommergerste)	1 644	22 834	1 670	30 022	1 633	29 220	1 570	29 029	1 585	31 599	1 590	34 820	1 654	36 733
Österreich	—	19 266	1 235	13 390	1 188	15 343	1 123	14 722	1 097	16 200	1 066	17 066	1 092	17 503
Ungarn	—	12 070	1 000	11 700	1 115	14 221	1 163	12 227	1 172	16 460	1 117	15 702	1 231	18 024
Rußland	—	—	—	—	9 773	75 541	12 304	99 930	11 723	89 530	12 500	108 070	13 655	133 905
Serbien	—	—	—	—	108	709	98	470	109	1 500	104	1 040	60	624
Rumänien	—	4 245	—	2 953	529	5 578	549	6 446	507	5 686	500	4 653	563	6 021
Frankreich	921	12 001	757	9 700	707	9 177	748	9 713	774	11 094	751	11 381	765	10 940
Großbritannien und Irland	806	19 756	763	—	758	16 601	768	15 500	712	12 600	736	13 740	782	15 258
Spanien	—	16 763	1 389	12 348	1 350	9 997	1 378	16 614	1 446	18 897	1 319	12 760	1 536	13 878
Vereinigte Staaten von Amerika	—	12 572	1 170	—	2 062	32 500	2 840	37 650	3 943	36 540	3 050	53 717	3 027	42 765

2. Hopfen-Anbau und -Ertrag in den Hauptanbauländern.

L a n d	1890		1900		1905		1910		1911		1912		1913	
	Anbau- fläche ha	Ertrag dz	Anbau- fläche ha	Ertrag dz	Anbau- fläche ha	Ertrag dz	Anbau- fläche ha	Ertrag dz	Anbau- fläche ha	Ertrag dz	Anbau- fläche ha	Ertrag dz	Anbau- fläche ha	Ertrag dz
Deutsches Reich	44 505	247 310	37 191	217 824	39 511	292 569	27 466	204 110	26 658	106 277	26 966	205 635	27 048	106 179
Österreich	—	—	—	105 000	21 862	178 286	21 281	165 120	19 919	86 135	20 304	201 460	20 295	86 650
davon Böhmen	—	—	—	—	15 200	146 500	14 715	122 550	14 870	64 250	15 093	164 800	15 378	63 230
Belgien	—	—	2 201	25 000	2 575	51 172	1 925	35 000	1 940	24 000	2 109	37 863	2 283	32 000
Großbritannien	22 093	145 180	20 867	176 730	20 086	353 539	13 306	153 759	13 374	166 636	14 092	189 484	14 437	129 873
Vereinigte Staaten von Amerika	—	165 860	—	230 000	21 560	231 930	18 412	191 970	18 500	195 000	19 765	233 100	21 790	281 000

3. Großhandelspreise (Durchschnittspreise) für Braugerste und Hopfen an deutschen Handelsplätzen.
(Nach den „Vierteljahrsheften zur Statistik des Deutschen Reiches“.)

Handelsplätze	1885 M.	1890 M.	1895 M.	1900 M.	1905 M.	1906 M.	1907 M.	1908 M.	1909 M.	1910 M.	1911 M.	1912 M.	1913 M.
Braugerste (1 t = 1000 kg)													
Breslau (Mittelware) .	124,7	151,9	116,2	129,8	140,8	154,1	166,7	167,4	167,6	144,4	165,9	179,8	155,7
Danzig (inländische) .	132,1	153,5	110,7	133,3	143,3	148,2	163,2	163,3	166,7	148,8	172,2	190,4	156,3
Frankfurt a. M. . . .	177,5	195,5	150,5	160,8	176,2	178,0	196,9	207,9	178,4	166,6	204,7	213,1	176,6
Leipzig (gute deutsche)	148,8	191,0	145,0	159,9	170,0	168,8	181,4	191,1	191,7	176,9	202,6	214,0	182,8
Magdeburg (gute mittlere Chevallier) . .	159,3	195,2	146,2	—	158,0	161,7	179,5	188,2	185,2	172,2	198,2	208,7	177,5
Mannheim (mittlere bayerische und pfälzer)	173,8	196,0	157,8	162,0	172,7	176,7	193,4	210,3	183,2	168,6	194,4	219,5	182,0
München (beste bayerische)	181,3	209,2	174,7	185,0	184,6	185,9	203,9	211,0	197,9	188,1	222,0	229,3	177,6
Posen (gute gesunde Durchschnittsware) .	126,4	147,0	109,2		136,5	142,5	157,7	151,5	156,4	134,9	162,2	179,2	153,2
Hopfen (1 dz = 100 kg)													
Markthopfen .	103,8	164,6	131,0	162,1	203,8	122,9	137,9	82,9	175,0	275,8	381,7	383,3	282,5
Gebirgshopfen .	127,9	189,2	152,9	183,3	215,4	135,0	149,0	93,8	186,3	285,0	395,0	387,5	292,5
Württemberg	139,2	189,2	147,9	198,2	235,8	163,8	171,7	126,3	219,2	326,2	415,8	417,5	320,0
Hallertauer . .	137,5	197,1	164,0	190,7	236,7	162,1	171,3	126,7	211,3	313,8	414,2	409,2	312,5
Hallertauer Siegelhopfen	165,0	233,8	178,3	215,0	248,8	175,8	182,9	134,2	220,8	323,8	432,5	430,0	324,2
Spalter Landhopfen . . .	234,2	268,8	215,0	234,2	265,0	185,0	—	—	—	340,0	—	397,5	390,0
Nürnberg, reine Tara (ohne Verpackung)													

4. Deutschlands Ein- und Ausfuhr an Gerste, Malz und Hopfen.

Jahr	Gerste			Malz		Hopfen	
	Einfuhr		Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
	insgesamt dz	davon Malz- gerste dz					
1908	19 856 288	2 672 030	18 430	762 519	81 128	27 918	124 035
1909	25 698 604	1 774 356	18 263	577 496	78 773	36 363	88 036
1910	30 006 238	1 743 041	20 614	543 915	108 683	31 710	86 708
1911	36 361 715	1 581 919	18 539	445 020	174 285	27 669	75 952
1912	29 694 145	2 124 899	11 568	454 613	193 486	53 477	82 798
1913	32 382 117	1 511 449	60 183	544 723	182 875	25 145	64 861

B. Bierbrauerei, Bier-Ein- und -Ausfuhr und Bierverbrauch.

1. Die Jahresbierherzeugung der fünf deutschen Brausteuergebiete¹.

Jahr	Norddeutsches Brausteuerggebiet			Bayern	Württem- berg	Baden	Elsaß- Lothringen
	untergärig	obergärig	insgesamt				
	1000 hl						
1873	10 222	7 664	17 886	11 856	3 995	1 095	988
1875	11 733	7 703	19 436	12 685	3 662	1 067	764
1880	12 017	7 217	19 234	11 826	3 396	1 155	982
1885	14 751	7 354	22 105	12 665	2 879	1 244	691
1890	21 788	7 578	29 366	14 427	3 508	1 679	837
1895	27 156	7 174	34 330	16 034	3 885	1 914	997
1900	33 944	6 760	40 704	17 944	3 877	2 974	1 106
1905	36 478	5 657	42 135	17 837	3 968	2 131	1 332
1910	33 219	4 812	38 031	18 110	3 981	2 801	1 206
1911	35 940	5 408	41 348	19 642	4 378	3 208	1 483
1912	34 973	4 565	39 538	19 300	4 104	3 238	1 400
Höchste Produktionsziffer (Jahr)	36 817 (1907)	7 703 (1875)	42 183 (1907)	19 642 (1911)	4 378 (1911)	3 286 (1907)	1 450 (1907)

2. Mutmaßlicher Jahresverbrauch an Bier auf den Kopf der Bevölkerung in den fünf deutschen Brausteuergebieten¹.

Jahr	Norddeutsches Brausteuerggebiet	Bayern	Württemberg	Baden	Elsaß- Lothringen
	Liter				
1873	—	—	212,2	82,0	54,2
1875	61,7	243,0	190,8	76,5	39,8
1880	56,6	210,7	170,1	76,8	53,7
1885	62,8	209,1	143,8	79,2	44,7
1890	80,2	221,2	173,0	103,9	63,7
1895	88,8	235,8	188,9	110,5	78,7
1900	96,9	246,1	179,6	161,2	83,1
1905	91,9	234,9	172,8	156,8	93,6
1910	77,6	227,7	164,1	129,0	82,0
1911	83,0	246,0	178,8	146,0	98,5
1912	78,6	237,6	166,5	145,3	92,3
Höchste Konsumziffer . . . (Jahr)	96,9 (1900)	247,6 (1898)	194,8 (1897)	171,6 (1899)	98,5 (1911)

¹ Die Angaben für das Norddeutsche Brausteuerggebiet beziehen sich auf die Rechnungsjahre vom 1. April des einen bis 31. März des anderen Jahres. Die Bierherzeugung der Rechnungsjahre bis 1910/11 ist durch Abzug von 9% auf verkaufsfertiges Bier umgerechnet worden.

Die Angaben für Bayern beziehen sich auf die Kalenderjahre.

Die Angaben für Württemberg beziehen sich auf die Rechnungsjahre (1. April bis 31. März).

Die Angaben für Baden beziehen sich bis 1896 auf die Steuerjahre vom 1. Dezember bis 30. November; von 1897 ab beziehen sie sich auf die Kalenderjahre.

Die Angaben für Elsaß-Lothringen beziehen sich auf die Rechnungsjahre (1. April bis 31. März)

3. Brauerei, Bier-Ein- und -Ausuhr und mutmaßlicher Bierverbrauch im Deutschen Reiche.

Jahr	Zahl der Brauereibetriebe	Malzverbrauch	Bierherzeugung	Einfuhr	Ausfuhr	Mutmaßlicher Verbrauch	
		dz	1000 hl			im ganzen	auf den Kopf der Bevölkerung
1873	—	—	35 916	76	312	35 680	86,2
1875	—	—	37 683	128	416	28 395	84,5
1880	—	8 387 870	36 670	101	890	35 881	80,3
1885	—	—	39 671	111	1249	38 533	83,3
1890	23 388	11 228 590	49 925	229	626	49 528	99,9
1895	20 686	—	57 299	547	647	57 199	109,2
1900	19 524	13 709 280	66 831	564	802	66 593	117,9
1905	16 898	13 784 530	68 591	618	931	68 278	112,4
1906	16 550	13 742 588	69 031	462	779	68 714	111,5
1907	15 578	13 711 362	69 535	438	684	69 289	110,8
1908	14 870	12 907 992	66 961	397	625	66 733	105,2
1909	13 186	11 941 347	63 754	365	654	63 465	98,6
1910	14 919	11 910 758	64 465	373	708	64 130	98,6
1911	16 489	12 897 933	70 353	405	771	69 987	106,4
1912	15 799	12 416 883	67 580	403	789	67 486	101,3

4. Zahl der Brauereien, Bierherzeugung und Braustoffverbrauch in den verschiedenen Produktionsländern.

L a n d	Zahl der Brauereien	Bierherzeugung hl	Braustoffverbrauch
1. Vereinigte Staaten von Amerika (1912/13)	1 446	72 993 262	—
Norddeutsches Brausteuer- gebiet (1912/13)	4 002	39 537 719	7 225 069 dz Malz 160 782 " Zuckerstoffe
Bayern (1912)	8 414	19 300 262	3 585 684 " Malz
Württemberg (1912/13) . . .	2 849	4 104 137	698 236 " "
Baden (1912)	480	3 237 850	612 738 " "
Elsaß-Lothringen (1912/13) .	54	1 400 217	287 057 " "
2. Deutsches Reich (1912) . . .	15 799	67 580 185	12 408 784 " "
3. Großbritannien und Irland (1912/13)	3 846	60 666 851	11 293 130 dz Malz 19 671 " ungemälztes Getreide 818 569 " Reis, Mais etc. 1 661 146 " Zucker, Sirup etc.
Österreichische Kronländer .	—	21 637 758	etwa 4 327 500 dz Malz
Ungarn und Nebenländer .	—	2 932 090	" 598 000 " "
Bosnien und Herzegowina .	—	147 300	" 29 500 " "
4. Österreich-Ungarn (1912) . . .	1 196	24 717 148	" 4 955 000 " "
5. Belgien (1913)	3 214	16 000 000	2 047 144 dz Malzschrot
6. Frankreich (1913)	2 740	16 066 000	etwa 3 300 000 dz Malz und Malz- ersatzstoffe
7. Rußland (1911)	994	10 982 670	2 056 345 dz Malz
8. Schweiz (1912)	98	3 021 400	etwa 600 000 dz Malz
9. Schweden (1912/13)	817	2 834 000	360 105 dz Malz 5 441 " Zucker
10. Dänemark (1913)	336	2 465 637	309 369 " Gerstenmälz
11. Niederlande (1912)	444	1 800 000	etwa 400 000 dz Malz etc.
12. Argentinien (1912)	—	1 094 434	—
13. Italien (1912/13)	81	762 907	etwa 140 000 dz Malz
14. Chile (1910)	62	600 000	" 132 000 " "
15. Norwegen (1912)	49	500 000	" 105 000 " "
16. Finnland (1912)	139	454 960	" 46 883 " "
17. Spanien (1911)	41	390 000	" 78 000 " "
18. Rumänien (1913/14)	15	349 158	" 60 000 " "
19. Japan (1912)	7	353 527	—
20. Bulgarien (1912)	15	250 000	" 48 000 " "
21. Serbien (1912)	11	170 000	" 34 000 " "
22. Griechenland (1911)	10	92 500	" 20 300 " "

Die Bierherzeugung auf der ganzen Erde ist auf etwa 300 Millionen hl im Jahre zu schätzen.

5. Die Bierausfuhr und Biereinfuhr der Hauptländer.

L a n d	B i e r a u s f u h r		B i e r e i n f u h r	
	1912 <i>hl</i>	1905 <i>hl</i>	1912 <i>hl</i>	1905 <i>hl</i>
Großbritannien und Irland .	1 099 048	985 895	108 530	92 979
Österreich-Ungarn	1 047 036	1 109 306	80 346	67 646
Deutsches Reich	789 000	931 000	403 080	618 000
Bayern allein	489 085	—	80 000	77 000
Vereinigte Staaten von Amerika	102 884	92 223	281 836	225 955
Frankreich	84 619	68 307	107 000	119 645
Dänemark	46 600	24 000	—	3 000
Schweiz	22 765	27 707	140 623	118 873
Niederlande	87 830	75 180	46 950	37 894
Belgien	11 499	5 531	317 685	203 688
Italien	3 828	234	100 320	90 405

6. Der Bierkonsum, pro Kopf der Bevölkerung in den Hauptkulturländern im Durchschnitt der Jahre 1885 bis 1909.

(Auf Grund der amtlichen Statistik des englischen Handelsministeriums berechnet.)

L a n d	1885/89 <i>l</i>	1890/94 <i>l</i>	1895/99 <i>l</i>	1900/04 <i>l</i>	1905/09 <i>l</i>	1885/1909 <i>l</i>
Belgien	168,0	180,4	202,4	217,6	220,6	197,8
Großbritannien und Irland . . .	124,8	135,4	141,7	137,3	124,4	132,7
Deutsches Reich	97,0	106,9	120,8	119,8	110,0	110,9
Dänemark ¹	—	84,0 ²	93,4	94,7	93,1	91,3
Vereinigte Staaten von Amerika .	44,3	57,1	58,9	66,9	76,3	60,7
Schweiz	37,0	49,2	65,4	64,0	70,4	57,2
Schweden ¹	24,1	30,7	46,2	56,6	58,1	43,2
Österreich-Ungarn	32,0	37,2	44,4	43,6	43,7	40,2
Frankreich	21,2	22,8	24,2	34,6	36,3	27,8
Norwegen	15,0	20,3	19,3	17,7	18,6	18,2
Rußland	3,3	3,3	4,2	4,4	5,3	4,1
Italien	0,8	0,7	0,5	0,8	1,5	0,8

¹ Einschließlich Dünnbier.
² Nur 1892/94.

Die Bedeutung der Brauindustrie im deutschen Wirtschaftsleben.

Wurden zu Beginn des 19. Jahrhunderts in den deutschen Landen nur 6 bis 8 Mill. *hl* Bier gebraut, so war diese Ziffer im Jahre 1840 schon auf schätzungsweise 22,7 Mill. *hl* gestiegen, und gegenwärtig beläuft sich die Biererzeugung im Deutschen Reiche auf rund 70 Mill. *hl* im Gesamtwerte von weit über eine Milliarde Mark. In den Brauereien ist ein Kapital von nahezu 3,5 Milliarden M. investiert. An Rohstoffen verbrauchen die deutschen Brauereien jährlich etwa 15 Mill. *dz* Gerste, 120 000 *dz* Hopfen, 120 000 *dz* Brauweizen und 160 000 *dz* Zucker. Davon liefert die deutsche Landwirtschaft ca. 13 Mill. *dz* Gerste und erhält dafür ca. 260 Mill. M. gezahlt, ferner ca. 90 000 *dz* oder für rund 25 Mill. M. Hopfen und für etwa 2,5 Mill. M. Brauweizen. Außerdem kommen der deutschen Landwirtschaft zum großen Teil auch die Ausgaben der Brauereien für Pferde und Futtermittel zugute, die sich auf etwa 50 Mill. M. jährlich beziffern. Dagegen gibt die Brauerei an die Landwirtschaft für etwa 3 Mill. M. Malzkeime und für etwa 40 Mill. M. Treber als Futtermittel wieder ab. Kein anderer Erwerbszweig weist deshalb in seinen jährlichen Ausgaben so hohe Wertbeziehungen zur heimischen Landwirtschaft als Abnehmer auf wie die Brauerei. Aber auch die

Industrie hat an der Brauerei ein hervorragend lohnendes Absatzgebiet. Für maschinelle Anlagen wendet die deutsche Brauindustrie jährlich über 45 Mill. M. auf, für Flaschen und Gebinde etwa 25 Mill. M. und für Brennmaterialen etwa 50 Mill. M. Für rund 120 000 Arbeitnehmer werden an Löhnen und Gehältern jährlich über 190 Mill. M. gezahlt. Für Versicherungen bringt das Braugewerbe rund 11 Mill. M., an Staats- und Gemeindesteuern etwa 17 Mill. M. auf. Vor allem aber rechnen Staat und Gemeinden mit dem Braugewerbe als einer der besten und ergiebigsten Steuerquelle hinsichtlich der von ihm zu entrichtenden Abgabe von dem gebrauten Bier; an Brausteuern erhebt der Staat jährlich etwa 230 Mill. M., und die Gemeinden lassen sich an Kommunalbiersteuer etwa 45 Mill. M. zahlen.

Literatur (für „Geschichtliches“ und „Wirtschaftliches“): ARNOLD, Origin and History of Beer and Brewing. Chicago 1911. — BAU, Bierbrauerei. Leipzig 1911. — DELBRÜCK, Illustriertes Brauereilexikon. Berlin 1910. — DELBRÜCK, Das Bier einst und jetzt. Berlin 1911. — DELBRÜCK-STRUVE, Beiträge zur Geschichte des Biers und der Brauerei. Berlin 1903. — KIRMSE, Statistisches Taschenbuch für Brauer und Brauereiinteressenten. Berlin 1912. — KOBERT, Zur Geschichte des Bieres. Halle a. S. 1896. — STRUVE, Die Entwicklung des bayerischen Braugewerbes im 19. Jahrhundert. Leipzig 1893. — STRUVE, Bier und Bierbesteuerung, in CONRADs Handwörterbuch der Staatswissenschaften. Jena 1909. — STRUVE, Bierbrauerei und Bierbesteuerung in den Hauptkulturländern. (Heft V der Veröffentlichungen der wirtschaftlichen Abteilung der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei.) Berlin 1909.

Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (V. L. B.). — Wochenschrift für Brauerei. Berlin. — Tageszeitung für Brauerei. Berlin. W. Windisch.

Bilatin (NÄHRMITTELWERK DES DEUTSCHEN APOTHEKER-VEREINS), Konkurrenzpräparat des Biocitins (s. d.). Trockenmilchpulver mit 5 % Eierlecithin. Zernik.

Bildungswärme s. Thermochemie.

K. Arndt.

Bimsstein ist eine sehr poröse schaumige Modifikation glasiger, vulkanischer Gesteine. Er gehört zum größeren Teil zu den sauren Trachyten und ist eine Strukturvarietät des Quarztrachyts, doch gibt es, wenn auch selten, auch basische Bimssteine. Er enthält ca. 55—74 % Kieselsäure, 5—15 % Alkalien und 1—2 % Wasser. Der Struktur nach gehört er zur Klasse der vulkanischen Gläser, zu welchen auch Obsidian, Perlit, Pechstein gehören. Er ist in seinem Vorkommen an tätige oder erloschene Vulkane gebunden. Die rundlichen Blasenräume der schaumigen Bimssteinarten und die lang ausgezogenen parallel angeordneten Hohlräume, welche die Faserung und den seidenartigen Glanz anderer Bimssteinsorten bedingen, rühren von der starken Gas- oder Dampfentwicklung innerhalb der noch flüssigen Glasmasse her. Da die eingeschlossenen Blasenräume die Glasmasse an Volumen übertreffen, so schwimmt der Bimsstein auf Wasser, während er in gepulvertem Zustande unter sinkt, da sein spez. Gew. 2,3—2,5 beträgt. Bimsstein dient als Polier- und Schleifmittel, wobei er entweder in Pulverform oder in ganzen Stücken benutzt wird. Bimssteinpulver wird den sogenannten Bimssteinseifen zugesetzt und dient hier und da auch als Zusatz zu Zahnpulvern. Für die letztere Verwendungsart ist er aber nicht geeignet, da er infolge seiner großen Härte den Zahnschmelz ritzt.

Bindemittel s. Kitte und Klebemittel.

Biocitin der BIOCITINFABRIK G. m. b. H. in Berlin ist ein Gemisch aus Magermilchpulver mit Lecithin und Lecithalbumin; Gesamtlecithingehalt ca. 10 %. Das Lecithin-Lecithalbumingemisch wird durch Extraktion von Eidotter mit Essigester gewonnen; es soll so nach Verjagen des Extraktionsmittels ein pulverförmiges, cholesterinfreies Präparat mit 35—40 % Lecithingehalt hinterbleiben. Vgl. *Ap. Z.* 1908, Nr. 50. Zernik.

Bioferrin (Kalle). Die Darstellung dieses Blutpräparates erfolgt nach *D. R. P.* 167081 auf kaltem Wege unter Vermeidung jeglichen Erwärmens. Defibriniertes

Rinderblut wird durch Ausschütteln mit Äther von den darin löslichen Bestandteilen befreit, aus dem vom Äther getrennten hämoglobinhaltigen Serum der zurückgehaltene Äther sodann durch einen zweiten Luftstrom verjagt und die Flüssigkeit schließlich mit 20% Glycerin und 4% aromatischen Tinkturen versetzt. Der Vorzug des Präparates soll in seiner Freiheit von pathogenen Bakterien liegen. *Zernik.*

Biogloblin (BIOGLOBIN G. M. B. H., Schöneberg) wird nach *D. R. P.* 174770 gewonnen, indem serumfreies Hämoglobin bei Gegenwart von Zuckersirup und Rosinen bei gelinder Wärme 2 Tage lang vergoren und alsdann mit Weinsäurelösung und Spiritus versetzt wird. Als Nährpräparat empfohlen. *Zernik.*

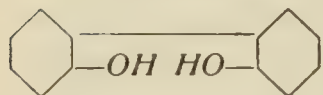
Biomalz (GEBR. PATERMANN, Teltow) ist ein mit etwas Hypophosphiten versetztes, mit Wasser auf dicke Sirupkonsistenz gebrachtes Malzextrakt. *Zernik.*

Bioson (BIOSONWERK, Bensheim) soll bestehen aus Casein, dem 0,24% Eisen in organisch gebundener Form, 6,5% Eigelbpulver und als Geschmacks corrigens Kakaopulver zugesetzt sind. Nährpräparat. *Zernik.*

Biox-Sauerstoffbad (M. ELB, Dresden) enthielt Natriumperborat und als Katalysator früher Hämoglobin, jetzt Fibrin (*D. R. P.* 237814). S. Bd. II, 128. *Zernik.*

Biox-Zahnpasta (MAX ELB, G. m. b. H., Dresden) enthält als wesentliches Agens Natriumperborat. *Zernik.*

o-Biphenol, 2, 2'-Dioxybiphenyl, krystallisiert aus Toluol in derben Prismen vom *Schmelzp.* 109°, *Kp* 315°, die meist schwach rötlich gefärbt sind. Aus Wasser kann es in krystallwasserhaltigen Blättchen vom *Schmelzp.* 73–75° erhalten werden, welche leicht verwittern. Es ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und kaltem Benzol. Als mehrwertiges Phenol wird es selbst von kalter Sodalösung leicht aufgenommen. Mit Eisenchlorid gibt es eine rotviolette Färbung. Beim Verschmelzen mit Chlorzink liefert es glatt Biphenylenoxyd, mit Phthalsäureanhydrid ein Phthalein, das sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe löst, mit Diazobenzol einen roten Farbstoff.



Biphenol kommt möglicherweise als solches im Steinkohlenteer vor, doch ist es in diesem noch nicht nachgewiesen. Es bildet sich aber aus dem im Teer vorhandenen Biphenylenoxyd (vgl. G. KRAEMER und R. WEISSGERBER, *B.* 34, 1662 [1901] — nicht dagegen, wie man früher annahm, aus Fluoren — bei der Gewinnung des Fluorens mittels der Kalischmelze (*D. R. P.* 124150 der A.-G. FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE) und bei der behufs Entfernung des Carbazols ausgeführten Kalischmelze des Anthracens (*D. R. P.* 111359 der A.-G. FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE). Bei diesen Prozessen verbleibt es nach dem Zersetzen des Fluoren- bzw. Carbazolkaliums mit Wasser in der alkalischen Lauge als Biphenolnatron gelöst und kann dann durch Säuren abgeschieden werden (vgl. auch *D. R. P.* 130679). *Weger.*

Biphenyl, Diphenyl, Phenylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_6H_5$, bildet große, weiße, glänzende Blätter oder monokline Tafeln, die bei 70–71° schmelzen und bei 254° (corr.) sieden. *D* 1,165. Die Verbindung ist in Alkohol und Äther leicht löslich. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie Benzoesäure.

Der Kohlenwasserstoff wurde 1862 von R. FITTIG (*A* 121, 361 [1862]) entdeckt und von E. BÜCHNER (*B.* 8, 22 [1875]) im Steinkohlenteer nachgewiesen. Er wird aber gewöhnlich nicht aus diesem, sondern synthetisch durch Überhitzen von Benzol dargestellt. Man leitet seine Dämpfe langsam durch rotglühende, zweckmäßig mit Bimssteinstücken gefüllte Eisenröhren (G. SCHULTZ, *B.* 9, 547 [1876]). Einen geeigneten Apparat hierfür beschreiben W. LA COSTE und C. SORGER (*A.* 230, 5 [1885]).

Biphenyl entsteht ferner aus Brombenzol, wenn man es in ätherischer oder benzolischer Lösung mit Natrium behandelt, und aus Jodbenzol, wenn man dieses mit fein verteiltem Kupfer im geschlossenen Apparat auf 230° erhitzt (F. ULLMANN und G. M. MEYER, A. 332, 40 [1904]). In letzterem Falle beträgt die Ausbeute 82% d. Th. Biphenyl ist die Muttersubstanz der Benzidinfarbstoffe, s. Benzidin.

Weger.

Biphenylenoxyd, Biphenoxyd, ist ein charakteristisch riechender, in weißen Blättchen krystallisierender Körper vom *Schmelzp.* 86–87°, der bei 276° (287–288°) unzersetzt siedet (C. GRAEBE und F. ULLMANN, B. 29, 1876 [1896]). Es wurde von G. KRAEMER und R. WEISSGERBER (B. 34, 1662 [1901]) im Steinkohlenteer aufgefunden. Da es aber ziemlich indifferent ist und z. B. auch von Laugen nicht aufgenommen wird, so ist es sehr schwer von Fluoren und ähnlich siedenden Kohlenwasserstoffen zu trennen. Man stellt es daher nicht direkt aus dem Steinkohlenteer her, sondern aus seinem leicht und in größerer Menge zugänglichen Spaltungsprodukt, dem o-Biphenol, durch Erhitzen mit Chlorzink. Es entsteht ferner durch Destillation von Phenylphosphat mit Kalk oder von Phenol mit Bleioxyd.

Weger.

Birkenholzteer s. Holzverkohlung.

Birmingham-Metall s. Britanniametall.

Oberhoffer.

Birmingham-Platina s. Messing.

Oberhoffer.

Birnenäther s. Fruchtäther.

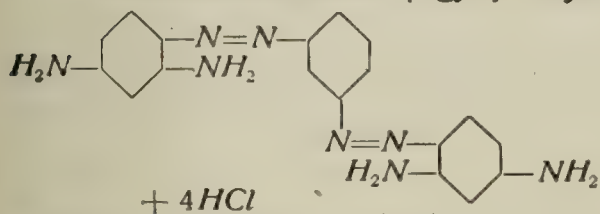
Birotation. Manche Substanzen zeigen in Lösung ein mit der Zeit veränderliches Drehungsvermögen für polarisiertes Licht. Z. B. ist für d-Glucose in Wasser die „Anfangsdrehung“ nach 3,5 Minuten $[\alpha]_{20}^D$ 105,2, die Enddrehung nach 6 Stunden 52,49. Diese Erscheinung, welche auch bei anderen Zuckerarten auftritt, wird als Birotation bezeichnet. Sie rührt daher, daß die anfänglich vorhandene α -Form des Zuckers sich allmählich in eine β -Form umwandelt, welche ein anderes Drehungsvermögen besitzt.

K. Arndt.

Bismal (Merck), methylendigallussaures Wismut (D. R. P. 87099), ein graubraunes voluminöses Pulver, in Alkalien mit gelber Farbe löslich, durch Säuren daraus wieder abscheidbar, wurde s. Z. als Darmadstringens empfohlen. Veraltet.

Zernik.

Bismarckbraun (Agfa, Bayer, Kalle, Leonhardt), G (Durand, Ciba, Griesheim), 1863 von MARTIUS hergestellter basischer (ältester) Disazofarbstoff aus m-Phenylendiamin und 2 Mol. m-Phenylendiamin neben kleinen Mengen des Azofarbstoffs aus m-Phenylendiamin und 1 Mol. m-Phenylendiamin und anderer Basen.



250 T. Dinitrobenzol werden in 1000 T. Wasser mit 35 T. Salzsäure und Eisen reduziert, bis das zunächst gebildete Nitranilin verschwunden ist. Hierauf wird filtriert und in die auf 5000 T. gestellte Lösung eine Auflösung von 42,5 T. Natriumnitrit ($\frac{2}{3}$ Mol.) und 127,5 T. Salzsäure in 10facher Verdünnung einfließen gelassen. Darauf wird ausgesalzen, umgelöst und nochmals ausgesalzen.

Schwarzbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich. Billige, mäßig echte, rötliche Braun auf tannierter Baumwolle, deren Echtheit durch Nachkupfern und Nachchromieren erhöht wird. Durch Nachbehandeln mit p-Nitrodiazobenzol entsteht das echte Parabraun G (M. L. B.). Wolle, Seide und Leder werden im neutralen Bade gefärbt.

Die Marke GOOO (*Griesheim*), R (*Bayer, Ciba, Griesheim*), 2R konz. (*t. Meer*), 1878 von GRIESS hergestellt, entsteht aus m-Toluyldiamin und hat ähnliche Eigenschaften.

Ristenpart.

Bismolan-Suppositorien (VIAL & UHLMANN, Frankfurt a. M.), gegen Hämorrhoiden, sollen enthalten je 0,1 g Wismutoxychlorid, 0,15 g Zinkoxyd, 0,005 g Suprareninlösung 1‰, 0,05 g Eucaïn, 0,05 g Menthol, 0,5 g Lanolin, von einer Hülle aus Hartparaffin umgeben.

Zernik.

Bismon (*Kalle*), kolloidales Wismutmetahydroxyd. Darstellung nach D. R. P. 164663 bzw. 172683: Eine dialysierte Lösung von Eiereiweiß in Natronlauge wird mit einer Lösung von Wismutnitrat in Glycerin und alsdann mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Durch erneutes Dialysieren wird das dabei entstandene kolloidale Wismutmetahydroxyd isoliert und die Lösung im Vakuum unter 60° zur Trockne eingedampft. Das Metahydrat geht dabei vermutlich in Oxyd über. — Rotgelbes Pulver mit einem Gehalt von ca. 20% Bi; leicht löslich mit gelbroter Farbe in Wasser; die Lösungen zersetzen sich beim Stehen allmählich. Wurde bei Verdauungsstörungen von Säuglingen empfohlen (3–4 × tägl. 5 ccm einer 10% igen Lösung); hat sich nicht einzuführen vermocht.

Zernik.

Bismutose (*Kalle*), eine Wismuteiweißverbindung mit ca. 22% Bi und 66% Eiweiß, ein weißes, voluminöses, in Wasser und Alkohol unlösliches, in Alkalien lösliches Pulver, wird nach D. R. P. 117269 erhalten durch Umsetzen von wässriger Eiweißlösung mit einer Lösung von Wismutnitrat in konz. Chlornatriumlösung. Hat sich als reizloses Wismutpräparat bei Magen- und Darmleiden bewährt, zumal in der Kinderpraxis. Teelöffelweise zu nehmen, Kinder entsprechend weniger.

Zernik.

Bistraminbraun G (*Bayer*), 1910, Oxydationsfarbstoff für Baumwolldruck. Durch Klotzen oder Drucken mit Chlorat und Salmiak und kurzes Dämpfen im Mather Platt bei 102–104° erhält man sehr licht-, wasch- und chlorechte Braun von lebhaftem Ton. Ätzbar durch Rongalit C zusammen mit Anthrachinon oder Kaliumsulfid. Mit Vorliebe für Hemdenstoffe, Blusen und Garndruck verwandt.

Ristenpart.

Bisulfat ist die abgekürzte Bezeichnung für Natriumbisulfat, s. d. unter Natriumverbindungen.

Bisulfit s. Sulfite.

Bittermandelöl s. Benzaldehyd Bd. II, 301.

Bittersalz ist wasserhaltiges Magnesiumsulfat, s. Magnesiumverbindungen.

Bitumen s. Asphalt Bd. I, 623.

Bixin ist ein aus Orleans isolierter Farbstoff, s. d. unter Farbstoffe, pflanzliche.

Blackley Blue (*Levinstein*), 1862 von NICHOLSON hergestellt. Natriumsalze der Disulfosäuren von Phenyl- und Toly-rosanilin, daher verwandt mit Baumwollblau 3 B (*Geigy*).

Ristenpart.

Blanc de baleine ist Walrat, s. d. unter Drogen.

Blanc de fard, Blanc d'Espagne ist basisches Wismutsubnitrat, s. d. unter Wismutverbindungen.

Blanc de Meudon, Blanc de Troyes ist eine Bezeichnung für Kreide, s. d. unter Erdfarben.

Blanc de neige ist Zinkoxyd, s. d. unter Zinkfarben.

Blanc fixe ist Barytweiß, s. d. Bd. II, 179.

Blankit ist Natriumhydrosulfit, das unter diesem Namen von der BASF als Bleichmittel in den Handel gebracht wird. Über die Herstellung s. Hydrosulfite, über die Verwendung s. Bleicherei Bd. II, 669.

englischen Form, die eine Größe von $13 \times 13 \text{ cm}$ hat, während 4–5 Stunden erst mit einem leichten, dann mit einem schwereren und schließlich mit einem 20pfündigen Hammer von Hand ausgeschlagen, wobei eine Verdünnung des Blattgoldes bis auf $\frac{1}{10000} \text{ mm}$ erreicht wird.

Das so hergestellte Blattgold wird mittels einer Holzzange aus der Form herausgenommen, auf ein Kissen gelegt und dort quadratisch beschnitten, worauf es in ein Büchlein aus Seidenpapier eingelegt wird.

Es wiegen z. B. 1000 Blatt Orangegold bei einer Größe von:

55	60	70	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125 qmm
4,4	5,6	7,9	9,6	10,6	12,1	13,6	14,7	16,2	17,6	19,8	22,4	26,4 g

Auf dieselbe Art und Weise wird Blattsilber, Blattzinn und Blattaluminium und das sog. unechte Blattgold (Kupfer-Zinklegierung) in einer Dicke von ungefähr $\frac{1}{2000} \text{ mm}$ hergestellt. Nachstehend Angaben über die Zusammensetzung verschiedener unechter Blattmetalle.

	Cu	Zn	Sn	Pb	Ni	Fe
Blattgold, unechtes; Goldschaum (Messingart)	$\left\{ \begin{array}{l} 77 \\ 85 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 23 \\ 15 \end{array} \right.$	—	—	—	—
Blattsilber, unechtes	—	10	90	—	—	—
Blattzinn, unechtes:						
Stanniol	0,95	—	96,21	2,41	0,30	—
Spiegelfolie	2,16	0,08	97,60	0,04	—	0,11

Über die Gewinnung des Zainmetalles vgl. auch Bronzefarben.

In neuester Zeit hat man auch versucht, an Stelle der Handarbeit beim Schlagen der Lote mechanisch angetriebene Hämmer zu benutzen; insbesondere ist der sog. Federhammer von WALTER und die Schlagmaschine der METALLPAPIER-, BRONZEFARBEN- UND BLATTMETALL-WERKE VORM. LEO HÄHNLE, München, *D. R. P.* 152828, die durch Druckluft getrieben wird, bei genannter Firma in Anwendung.

Blattmetalle dienen zum Überziehen von Gegenständen und für lithographische Zwecke.

Die Herstellung der echten und unechten Blattmetalle ist hauptsächlich eine Hausindustrie und wird besonders in Bayern, u. zw. in Mittelfranken, speziell in Fürth, Nürnberg und Schwabach betrieben.

Literatur: Die Herstellung des Blattmetalls in Altertum und Neuzeit von WILHELM THEOBALD, Glasers Annalen für Gewerbe und Bauwesen, 1912. F. Ullmann.

Blattsilber, unechtes, s. Blattmetalle Bd. II, 540

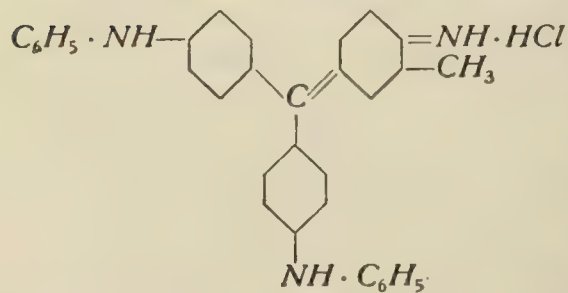
Oberhoffer.

Blattzinn s. Blattmetalle Bd. II, 540.

Oberhoffer.

Blättchenpulver s. rauchloses Pulver unter Explosivstoffe.

Blau II, spritlöslich (*M. L. B.*), 1862 von NICHOLSON aufgefundenen basischer Triphenylmethanfarbstoff, als krystallinisch graugrünes Chlorid, seltener als Sulfat oder Acetat des phenylierten p-Rosanilins und Rosanilins im Handel. Die Darstellung erfolgt durch Erhitzen von Fuchsin- oder Rosanilinbase mit überschüssigem Anilin und Benzoesäure bei 180° . Je vollständiger die Phenylierung bis zum Triphenylrosanilin geht, umso weniger Rotstich zeigt das erhaltene Blau, umso reiner erscheint es auch bei künstlicher Beleuchtung. Dem gleichen Zwecke dient auch die Verwendung eines möglichst toluidinfreien Anilins.



25 kg Rosanilinbase werden mit 300 kg Anilin und 3 kg Benzoesäure in einem eisernen Kessel mit Rührwerk 8–9 Stunden erhitzt, bis eine Probe beim Vergleich mit einem Typ den gewünschten Ton erreicht hat. Aus der Menge des übergegangenen Anilins berechnet man die zur Neutralisation des noch übrigen Anilins und der Blaubase erforderliche Menge Salzsäure, filtriert das gebildete Chlorhydrat des Farbstoffs ab, wäscht und trocknet bei 60° auf Blechen.

Man erhält so 34–35 kg reines Blau nebst 2–4 kg Blau aus den Waschwässern an Stelle der theoretischen Gesamtausbeute von 44,3 kg.

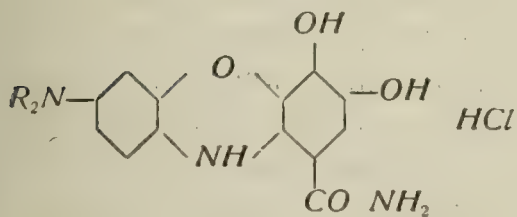
Das in Wasser unlösliche Pulver löst sich in Alkohol, das Acetat am leichtesten. In alkoholischer Lösung wird es dem Färbegrad für Seide zugegeben; ferner dient es für Spritlacke, sowie zum Färben von Papier in der Masse als Sulfat. Seine Hauptverwendung aber ist die zur Herstellung der entsprechenden wasserlöslichen Sulfosäuren für Alkaliblau und Wasserblau, die dann jeweils den gleichen Ton zeigen wie die als Ausgangsmaterial dienenden Spritblau.

Blau CB spritlöslich (*Durand*) ist der 1863 von CARO entdeckte, dem Acetinblau zugrunde liegende Farbstoff Indulin.

Blau CB wasserlöslich (*Durand*), 1867 von COUPIER hergestellt, entspricht dem Baumwollblau NVB Bd. II, 186.

Blau PRC (*Durand*), 1898 von DE LA HARPE und VAUCHER entdeckt, beizenziehende Oxazinfarbstoffe enthaltend, entstanden durch Einwirkung von Natriumsulfit auf Gallocyanine. D. R. P. 104625 und 105736 (*Friedländer* 5, 335, 337). Grünlich-graue Paste, dient zum Färben und Drucken chromgebeizter Baumwolle und läßt sich mit Chlorat ätzen. Ähnliche Eigenschaften wie das folgende.

Blau 1900 TC in Pulver (*Durand*), 1898 von den gleichen Erfindern hergestellter beizenziehender Oxazinfarbstoff, entstanden durch Reduktion von Gallocyaninfarbstoffen. D. R. P. 108550 (*Friedländer* 5, 338). Gern verwendet in der Kattundruckerei als licht-, wasch- und chlorechtes Blau bis Violett. Man druckt mit essigsaurem Chrom, dämpft 4–5 Minuten und passiert durch sodaalkalisches Bichromat. Neben Eisrot und als Reserve unter Anilinschwarz. Hydrosulfitbeständig, daher als Buntätzfarbe zu drucken



Ristenpart

Blaudium (A. FLÜGGE, Weimar), reines Ferrocacbonat, wird nach D. R. P. 178878 auf kaltem Wege gewonnen. Das Patent beruht darauf, daß Alkalibicarbonat imstande sind, gepulvertes Ferrosulfat in konz. Anreibung mit Glycerin oder Zuckerlösung vollkommen zu Carbonat umzusetzen. Blaudium kam 1906 nur in Form von Spezialitäten (Pillen u. dgl.) in den Handel; hat keine Bedeutung erlangt

Zernik.

Blauentwickler s Druckerei und Färberei

Blaugas s Ölgas

Blauholz (Blutholz, Campecheholz, Logwood) ist ein Farbholz, das bald nach der Entdeckung Amerikas zuerst von den Spaniern nach Europa gebracht wurde. Es ist heute noch einer der wichtigsten Lieferanten für natürliche Farbstoffe und enthält als färbenden Bestandteil das Hämatein. Dieses kommt nicht fertig gebildet in der Pflanze vor, sondern in Form seiner um 2 Wasserstoffatome reicheren Verbindung, als Hämatoxylin, welches in dem Holz wahrscheinlich als Glykosid enthalten ist und außerordentlich leicht durch Fermentation und Oxydation in Hämatein übergeht.

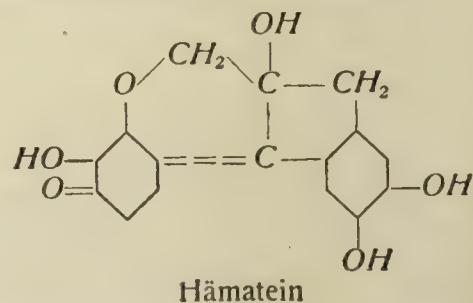
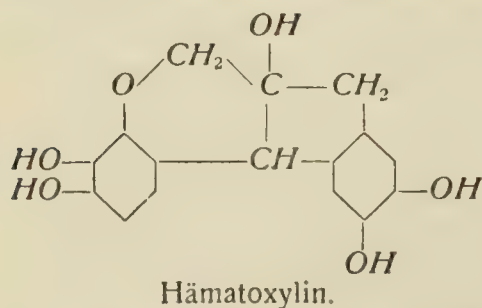
Das **Hämatoxylin** wurde zuerst von CHEVREUL im Jahre 1810 isoliert (*A. ch.* [2] 82, 53, 126). Er extrahierte geschnittenes Blauholz mit Wasser, dampfte bis

zur Trockne ein und zog das Hämatoxylin mit Alkohol aus; nach dem Abdunsten des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst, aus welchem das Hämatoxylin auskrystallisierte. O. L. ERDMANN extrahierte das Hämatoxylin aus dem Blauholzextrakt des Handels mittels Äthers, während HESSE mit wasserhaltigem Äther gute Resultate erzielte.

Ziemliche Quantitäten Hämatoxylin kann man erhalten, wenn man z. B. einen Blauholzextrakt aus frischem Haitiholz, das wenig oxydiert ist, herstellt, auf 12° *Bé.* eindampft und dann einige Monate abklären läßt; zuerst scheiden sich die harzigen Stoffe und die weniger löslichen hämateinartigen Produkte ab; erst dann krystallisiert reichlich Hämatoxylin aus. Dieses läßt sich in wässriger Lösung nie gut reinigen und bleibt bräunlich. Hämatoxylin wird heute fabrikmäßig ohne Benutzung von Alkohol und Äther hergestellt. Man kann es nach Belieben in tetragonalen Säulen mit 3 *Mol.* Wasser oder Krystallen des rhombischen Systems mit 1 *Mol.* Wasser gewinnen. Erstere werden unter günstigen Verhältnissen bis 10 *cm* lang; sie geben schon bei 60° etwas Wasser ab und zerfallen; bei gewöhnlicher Temperatur halten sich die Krystalle länger und bleiben unter Luft- und Lichtabschluß sogar jahrelang weiß. Die Krystalle des rhombischen Systems sind viel beständiger. Man trifft sie im Handel unter dem Namen Hämatoxylinweiß (*Geigy*).

Hämatoxylin wird heute viel für anatomische Färbungen verwendet; es liefert viel kräftigere Töne als Hämatein und hat das letztere aus der Anwendung mehr und mehr verdrängt. Hämatoxylinlösungen verfärben sich in Gegenwart des Luftsaauerstoffs oder des Wassers und werden rötlich; unter Luftabschluß bleiben sie weiß. Das Hämatoxylin hat süßlichen Geschmack. Es dreht das polarisierte Licht nach rechts. Mit Säuren verändert sich das Hämatoxylin nur wenig und wird gelblich. Mit Ammoniak färbt es sich rötlich, mit Natronlauge violett. Mit Basen gibt es zuerst farblose Salze, die sich indessen rasch verfärben und eine von der Base abhängige Nuance annehmen. Unter gewissen Bedingungen geht es mit Oxydationsmitteln glatt in Hämatein über. Silber- und Goldsalze sowie FEHLINGSche Lösung werden reduziert.

Eine Zusammenstellung der wissenschaftlichen Arbeiten über Hämatoxylin findet sich in H. RUPE, Chemie der natürlichen Farbstoffe. Mit der Konstitution des Hämatoxylins haben sich eine ganze Anzahl Forscher beschäftigt, ohne sie jedoch definitiv aufgeklärt zu haben. Gemäß nachstehender, von W. H. PERKIN aufgestellter Formel ist das Hämatoxylin als ein Diphenylmethanderivat aufzufassen.



Das **Hämatein** enthält zwei Wasserstoffatome weniger als das Hämatoxylin; letzteres geht durch Oxydation in Hämatein über. Es entsteht schon an der Oberfläche des gefällten Blauholzes, namentlich bei den an Farbstoff reichen zentral-amerikanischen Hölzern.

O. L. ERDMANN stellte zuerst das Hämatein dar, indem er eine ammoniakalische Hämatoxylinlösung sich an der Luft oxydieren ließ und nachher das Hämatein mit Essigsäure ausfällte. Doch gewährt dieses Verfahren keinen glatten Verlauf der Re-

aktion und eignet sich deshalb nicht zur technischen Gewinnung von Hämatein. Auch die Ätherextraktion von HALBERSTADT und REIS (*B.* 14, 611) ist nicht zweckmäßig, da hierbei meistens Hämatoxylin in Lösung geht.

In der Technik wird es nach einem Verfahren hergestellt, das 1888 von *Geigy* aufgefunden worden ist. Hiernaeh wird gut abgeklärter Blauholzextrakt oder Hämatoxylinlösung mit NO_2 oxydiert, das mit Luft verdünnt ist. Das Hämatein scheidet sich in silberglänzenden Blättchen ab. Man muß jedoch darauf achten, daß keine Überoxydation stattfindet, sonst erhält man nebenbei ein rötliches amorphes Pulver, das jedenfalls schon ein höheres Oxydationsprodukt ist.

Ein brauchbares Laboratoriumsverfahren zur Herstellung von Hämatein hat P. MAYER (*Ch. Ztrbl.* 1904, I, 228) angegeben. 100 g Hämatoxylin werden in 40 % iger Essigsäure kochend gelöst; hierzu gibt man unter gutem Umrühren 20 g Natriumjodat, wobei das Hämatein sofort ausfällt. Es krystallisiert wasserfrei, ist in Äther unlöslich und wird von Wasser und ziemlich gut von Alkohol aufgenommen. In Essigsäure ist Hämatein schwer löslich, löst sich aber in Schwefelsäure und Bisulfit. Die Bisulfitlösung läßt sich im Zeugdruck verwenden. In Natronlauge löst sich das Hämatein blauviolett, in Ammoniak rötlich, Silbernitrat wird reduziert. Mit Eisensalz erhält man eine schwarze, mit Zinnchlorür eine violette und mit Kupfer eine blauviolette Färbung. Zinnbeschwerte Seide wird beim Ausfärben mit Hämatein bereits tiefschwarz und mit Hämatoxylin violett. Bis heute ist es nicht gelungen, Hämatein wieder zu Hämatoxylin zu reduzieren.

Daran anschließend sei noch das *Isohämatein* erwähnt. Es wurde von HUMMEL und PERKIN (*B.* 15, 2337) durch Lösen des Hämateins in konz. Schwefelsäure dargestellt, wobei eine rötlichbraune Lösung erhalten wurde. Diese schied beim Stehen glänzende, gelbe, prismatische Krystalle ab von der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5 (\text{SO}_4\text{H})$. Diese Verbindung nannten sie saures Isohämatein. Das Isohämatein ist in Alkohol, Äther und Wasser unlöslich. Wäscht man es längere Zeit mit Wasser, so wird Schwefelsäure entzogen, und das Produkt verändert sich.

L. D'ANDIRAN (*Bull. de la Soc. Ind. Mulhouse* 75, 385) löste das Isohämatein mit Natriumbisulfit und Natriumacetat und erhielt eine zum Zeugdruck verwendbare Paste, indem mit Chrom unter Zusatz von Calciumacetat gedruckt wurde.

Am besten sulfoniert man das Hämatein mit Schwefelsäure von 66° *Bé.*, läßt einige Stunden reagieren, gießt die Masse auf Eis, filtriert den ausgeschiedenen flockigen, braunen Niederschlag und behandelt ihn schließlich mit Soda und Natriumbisulfit bei ca. 50°. Mit Chrom gedruckt, wird ein rötliches Granat und unter Zusatz von Gelb ein Braun erhalten. Die Farbe ist gut wasch- und seifenecht, die Chlor- und Lichtechtheit aber ist viel schlechter als die der Blauholzpräparate.

Der *Blauholz- oder Blutholzbaum*, *Haematoxylon campechianum*, gehört zur Familie der *Caesalpiniaceae*, wächst wild in Zentralamerika und auf den westindischen Inseln und trägt als Frucht nichtaufspringende Hülsen. Die Spanier nannten ihn *Palo campechio* oder *Lignum campechianum* nach der Campeche-Bay, wo sie ihn zuerst antrafen. Der Blauholzbaum wird bis 16 m hoch, durchschnittlich 15–20 cm dick, kann aber auch bis 50 cm erreichen und findet sich meistens vereinzelt wachsend, aber auch in größeren Beständen. Das von Rinde und Splint befreite Holz wird in Blöcken von 10–60 kg und mehr Gewicht und ca. 1–3 m Länge nach Europa geliefert, ist spezifisch schwerer als Wasser und hat einen süßlichen Geschmack. Aussehen und Färbekraft hängen immer mit der Provenienz

zusammen. Der Gehalt an Farbstoff ist für jede Produktionsgegend verschieden, wobei Differenzen bis zu 30% vorkommen. Die Hölzer werden daher immer nach der Provenienz bezeichnet und führen den Namen des Verschiffungshafens. Beim Einkauf gibt diese Benennung einen ziemlich zuverlässigen Anhaltspunkt für den Wert des Holzes: man kauft z. B. Campeche-Campeche, Yucatan-Sisal, Haiti-St. Marc. Jedes Land hat auch seinen eigenen Schnitt, so daß man an diesem und an dem ganzen Aussehen des Holzes die Herkunft erkennen kann. Die zentralamerikanischen Hölzer sind mit der Axt abgeschnitten und mit Ausnahme des Campeche-Campeche meistens glatt und splintlos, etwas spitz zugeschnitten (spanischer Schnitt genannt) und haben dunkles Aussehen; manchmal sind sie schon mit Hämatein bedeckt, das sich bald nach dem Schnitt bildet. Die Haiti-Hölzer sind abgesägt, haben graues Aussehen, ziemlich viel Splint und zeigen nur ganz selten Hämatein an der Oberfläche. In äußerer Form ist das Holz ganz verschieden. Campeche-Campeche ist stark verkrüppelt und innen öfters faul. Holbox sind schöne runde Blöcke von ca. 15–20 cm Durchmesser, Laguna erscheint meist in starken Blöcken und ist sehr gesundes Holz. Die Haitihölzer haben stark zerklüftete Rinnen und kommen in bis zu 3 m langen und 10–25 cm dicken Blöcken nach Europa. Hingegen haben die zentralamerikanischen Hölzer gewöhnlich nur 1,20 m Länge. Teilweise werden auch die Wurzeln noch ausgegraben und hauptsächlich von Havre aus importiert. Die zentralamerikanischen Hölzer sind farbreich und geben 33–35% Extrakt von 30° Bé. Die westindischen Hölzer sind bedeutend geringer und geben durchschnittlich nur 22–24% Extrakt von 30° Bé. Der Marktpreis richtet sich immer nach dem approximativen Gehalt an Farbstoff, der aber für Hölzer der gleichen Ladung bis zu 10% Differenzen geben kann.

Als hauptsächliche Handelsformen seien genannt:

Mexico	Campeche	{	Laguna	Haiti	Jérémie
			Campeche		Port de Paix
			Champoton		Acquin
					Fort-Liberté
					Cayes
					Jacmel
					Grandes Salines
					Port au Prince
					St. Marc
					Artibonito
					Miragoane
					Gonaives
Honduras			Belize-Estate		
San Domingo		{	Silam	Jamaica	Harbour Island
			Sisal		Alligator
			Holbox		Savanna la Mar
			Cuyo		St. Anna
			Tulam		Port Maria
					Kingston
				Kleine Antillen	Guadeloupe
					St. Lucie
					Grenada

Im allgemeinen wurde früher in jedem Schiffshafen Holz verladen, das dann dessen Namen bekam. Die Hauptimportländer sind: Deutschland, Frankreich, die Vereinigten Staaten, England, Rußland, Italien, Österreich und die Schweiz. Eine große Extraktfabrik wurde vor ca. 20 Jahren in Jamaica selbst gegründet. In den letzten Jahren wurden außer Blauholz größere Quantitäten von fertigen, meist trockenen Blauholzextrakten nach Europa exportiert.

Technische Verarbeitung des Blauholzes.

Früher beschränkte man sich darauf, das Holz zu raspeln; der Färber bereitete sich hiermit direkt seine Flotte. Da hierbei ein großer Teil des Farbstoffes unausgenutzt blieb, suchte man durch das sog. Fermentieren des geraspelten Holzes seinen Gehalt an Hämatoxylin mehr oder weniger vollständig in Hämatein umzuwandeln und dadurch eine bessere Ausbeute beim Färben zu erzielen. Im Laufe der Zeit hat sich mehr und mehr der Brauch herausgebildet, dem Färber den fertigen Extrakt in hoch *konz.* Form zu liefern und ev. auch in diesem durch künstliche Oxydation das Hämatoxylin in Hämatein überzuführen. Hiernach umfaßt die Verarbeitung des Blauholzes folgende Operationen:

1. Das Zerkleinern des Blauholzes.
2. Das Fermentieren (Oxydieren, Appretieren) des Blauholzes.
3. Das Extrahieren und Eindampfen der Extrakte.
4. Das Oxydieren der Auszüge.

1. Zerkleinerung des Blauholzes.

Um das Blauholz der Extraktion und der Färberei zugänglich zu machen, muß es geschnitten und gemahlen werden. Der meistverwendete Schnitt ist der Hirnschnitt. Anfänglich wurde das Holz auf kleinen, wenige *PS* erfordernden Maschinen mit zylindrischer Trommel und feingezahnten Messern zerkleinert, d. h. geraspelt.

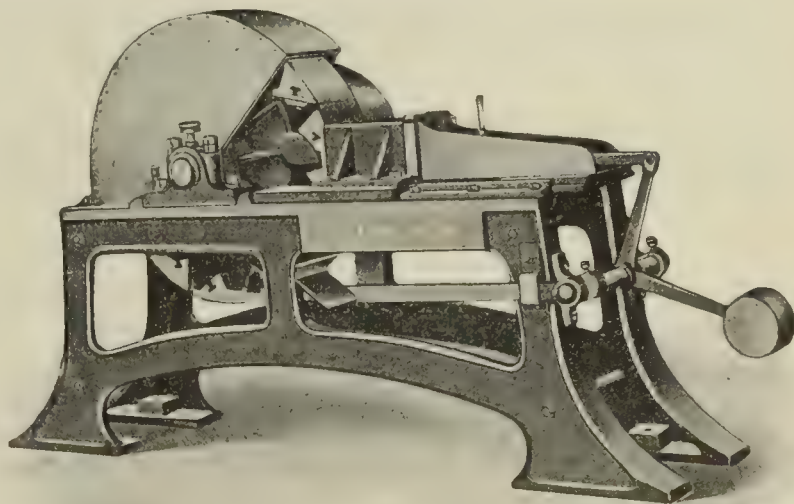


Abb. 242. Alte Schneidmaschine mit Hand- und Fußvorschub.
(W. RITTER, Altona.)

Heute werden allgemein Schneidmaschinen nach folgender Zeichnung (Abb. 243) verwendet, die je nach den Dimensionen 20–150 *PS* verbrauchen.

Die Schneidmaschine besteht in der Hauptsache aus einem eisernen Bett *C*, dessen Breite und Länge als Basis aller Dimensionen dienen. – Am vorderen Ende ist die doppelt konische Trommel *T*, die die Messer *M* aufnimmt, angebracht. Im Bett befindet sich der Schlitten *A*, der durch Vermittlung der Zahnräder *R* von der Schnecke *S* in Bewegung gesetzt wird. Im Schlitten befindet sich eine konische Friktionsscheibe *V*, die durch den Hebel *H* angedrückt wird, den Schlitten in Bewegung setzt und das Holz *K* gegen die Messer der Trommel drückt. Wird der Hebel *H* nach innen gestellt, so hört die Friktion auf und der Schlitten steht still. Ist das Holz geschnitten, so schaltet man den Schlitten durch den Hebel *H* aus und führt ihn mittels der Kurbel *E* wieder an das Ende des Bettes zurück, legt Holz ein und bringt dann mit dem Hebel *H* den Schlitten wieder in Bewegung. Der Antrieb erfolgt durch die Riemenscheiben *P*, *P'* und die Zahnräder *F*, *F'*. Die Schnecke *S* wird durch einen Riemen *G*, der um eine kleine Riemenscheibe *K* am Hauptantrieb läuft, in Bewegung gesetzt. Auf der Trommel sind abwechselnd ganze Messer *M* und gezahnte Messer *M'* angebracht; das Holz wird der Länge nach in das Bett der Schneidmaschine gelegt und über Hirn geschnitten. Am vorderen Ende des Bettes sind noch zwei kantige Stahlmesser *N* aufgeschraubt, die je nach der Reinheit des Hirnschnittes, den man erhalten will, 4–10 *mm* von der Trommel entfernt sind. Gewöhnlich schneidet man auf 4–5 *mm*, kann aber auch bis 10 *mm* gehen.

Die Leistungen der Schneidmaschinen gehen von 350–4000 *kg* in der Arbeitsstunde, je nach den Dimensionen.

Die Schneidmaschinen neuester Konstruktion werden mit automatischem Rücklauf gebaut (Abb. 244).

Das geschnittene Holz fällt in einen Behälter L , von wo es durch ein Becherwerk B in eine Grusonmühle O und von dort in ein Trommelsieb R gelangt. (Abb. 245.)

Letzteres sortiert die Mahlung in zwei Anteile, den Hirnschnitt und die gröberen Stücke.

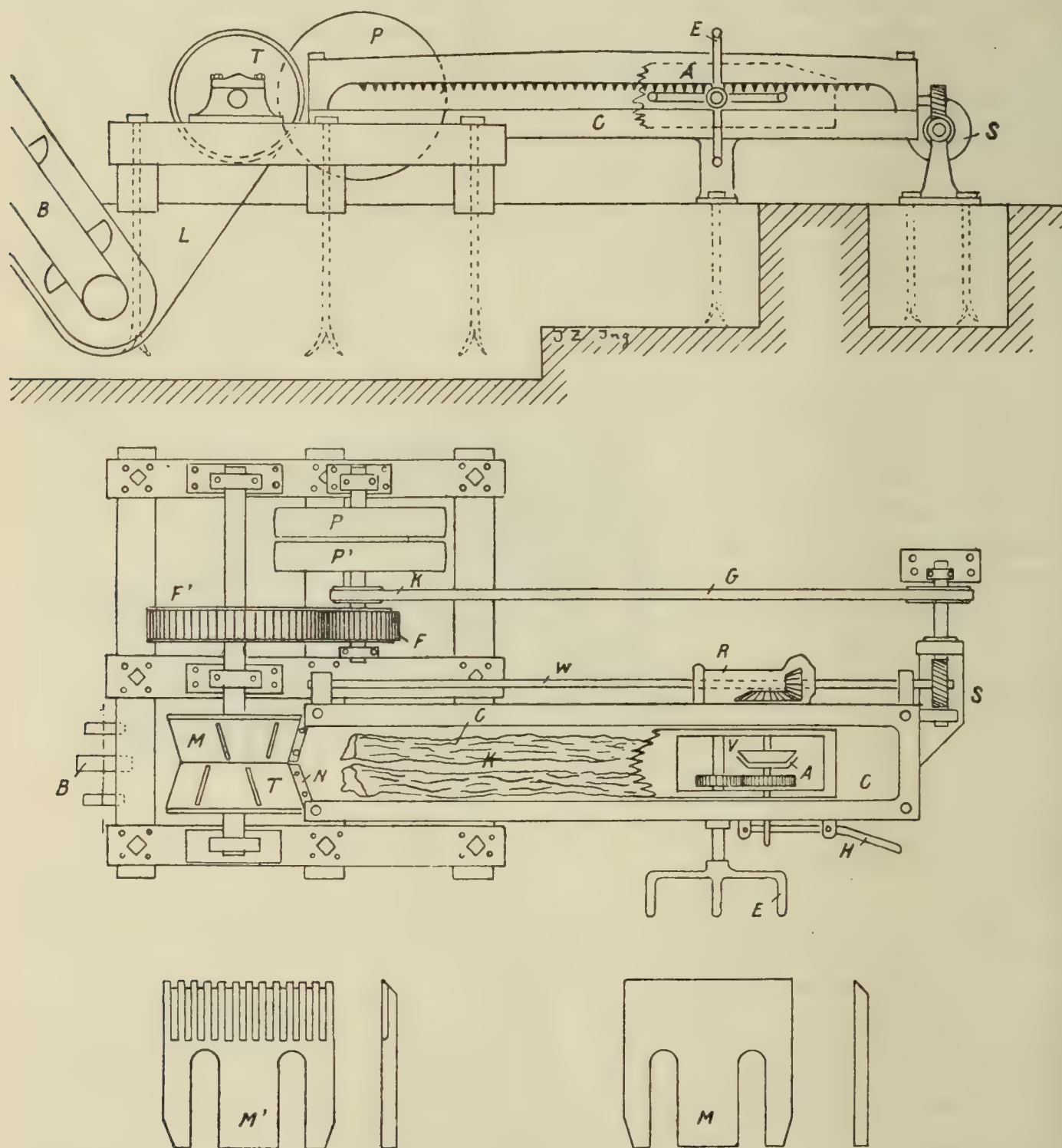


Abb. 243. Moderne Schneidmaschine.

Für den Verkauf und die weitere Zurichtung muß der Hirnschnitt noch vom Staube getrennt werden, was mittels eines Schüttelsiebes geschieht. Für die Extraktion siebt man nur die gröberen Stücke ab und läßt sie zur Zerkleinerung noch durch eine Schleudermühle laufen. An dem Siebwerk bringt man zur Verhinderung der Staubentwicklung einen Ventilator an und saugt die Luft durch Wollfilter, um den Staub aufzufangen. Außer dem Hirnschnitt werden aber für den Verkauf noch andere Mahlungen hergestellt:

Hobelspäne, lange Mahlung, reines Pulver, zu deren Herstellung man sich der Plan-Schneidmaschine (Abb. 246) bedient.

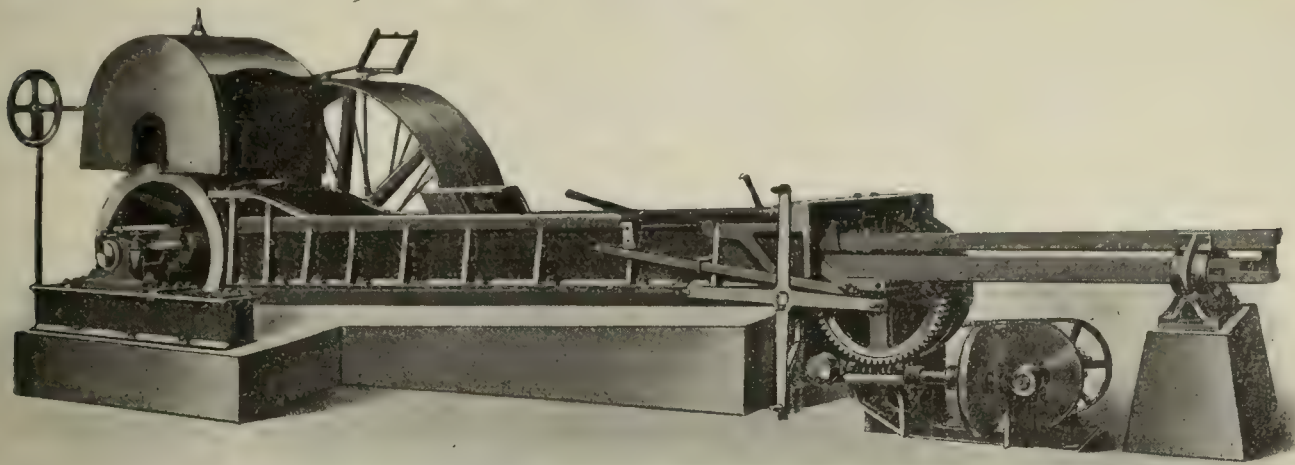


Abb. 244. Spezial-Raspelmaschine mit automatischem Vorschub und schnellem Rücklauf.
(W. RITTER, Altona.)

Diese besteht aus der die Messer tragenden Scheibe *A*, dem Bett *B*, dem Schlitten *G*, den Antriebscheiben *P, P'*. Der Betrieb gestaltet sich wie für die Schneidmaschine nach Abb. 243.

Um Hobelspäne zu erhalten, stellt man die Messer auf die gewünschte Höhe (ca. 1 mm) und bringt das auf ca. 30 cm Länge gesägte Blauholz zwischen Schlitten und Scheibe, indem man es aufrecht der Länge nach gegen die Scheibe stellt. Das Holz wird dann vom Schlitten auf die Messer gedrückt und liefert Hobelspäne, aus denen der Staub und die größeren Späne abgesiebt werden. Letztere werden zerkleinert und gehen in die Extraktion, während die Hobelspäne verkauft werden.

Für die lange Mahlung werden die Messer etwas höher gestellt als für die Hobelspäne (ca. 3 mm). Das so gehobelte Holz wird dann zwischen Mühlsteinen gemahlen; das erhaltene Produkt wird für den Verkauf noch abgesiebt oder direkt fermentiert.

Für reines Pulver werden die Messer auf 1 mm eingestellt und das Blauholz der Länge nach in den Schlitten gelegt, so daß dieses über Hirn geschnitten wird. Man erhält auf diese Art ein pulverartiges Blauholz, das abgesiebt und appretiert wird, am besten im Faß. Das gut appretierte Blauholzpulver wird dann gemahlen und noch einmal gesiebt, so daß ein ganz feines Pulver verbleibt.

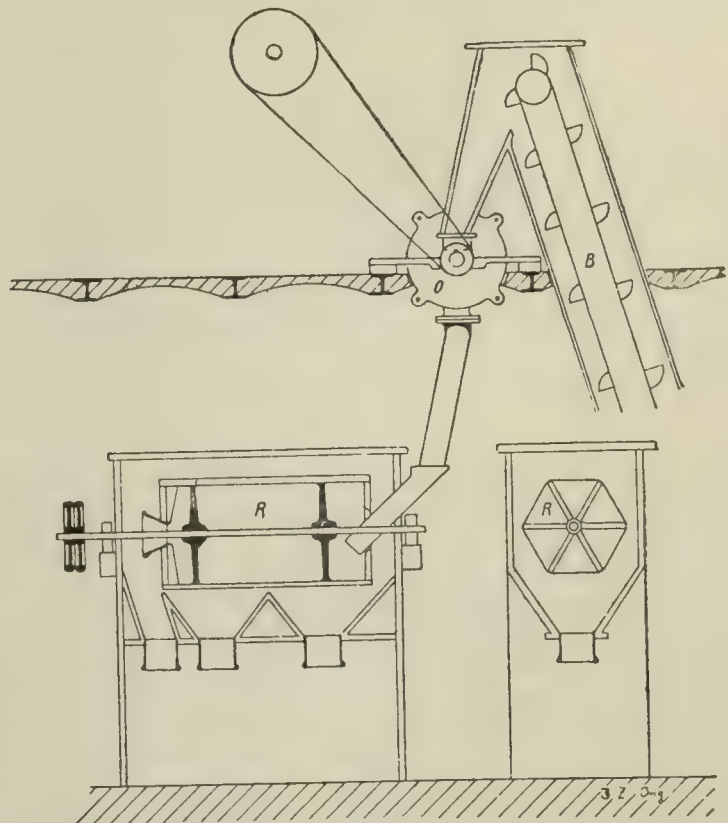


Abb. 245.

2. Fermentieren (Oxydieren, Appretieren) des Blauholzes.

Im frischen Blauholz ist das Hämatoxylin höchstwahrscheinlich in Form eines Glykosides¹ enthalten, das sich nach dem Fällen des Baumes und beim Zerkleinern des Holzes allmählich unter dem Einflusse von Gärungsprozessen zersetzt. Dieser Vorgang kann beim zerkleinerten Holz durch die sogenannte Fermentation oder Oxydation beschleunigt werden. Das freigewordene Hämatoxylin geht dann besonders an der Oberfläche des Holzes teilweise in Hämatein über.

Das geraspelte Blauholz wurde früher ohne weiteres von dem Färber ausgelaut und die erhaltene Brühe zum Färben verwendet. Diese enthielt größtenteils

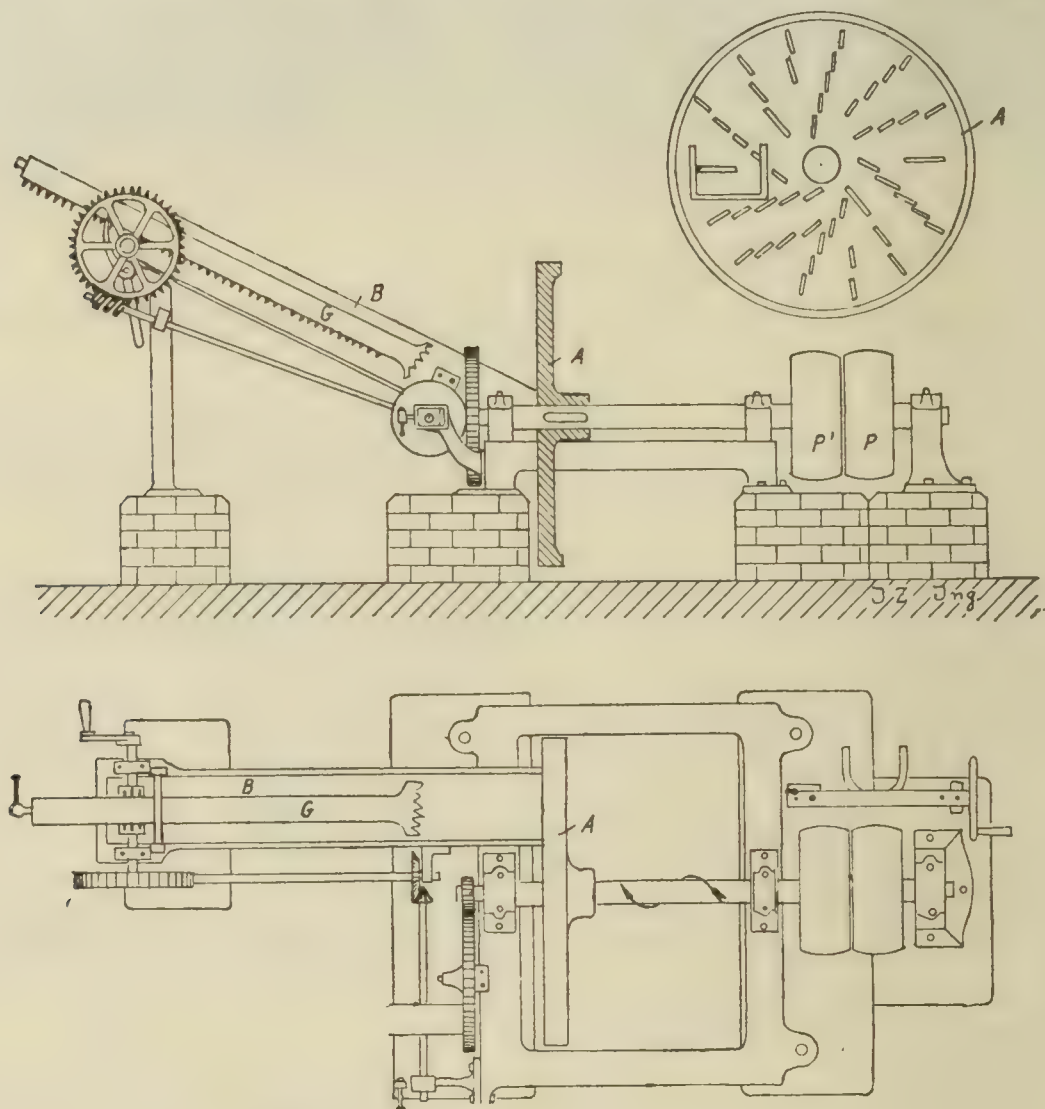


Abb. 246. Plan-Schneidmaschine.

das nicht färbende Hämatoxylin, das in der Farbflotte in längerem Verfahren durch Metallsalze in die färbenden Hämateinlacke umgewandelt wurde. Um dieses Färbverfahren abzukürzen und leichter die gewünschten Farblacke zu erhalten, kam man auf den Gedanken, das Hämatoxylin schon im Holz in Hämatein umzuwandeln und für die Färberei oxydierte Hölzer mit 15–20 % oder sogar 40–50 % Hämatein-

¹ Es muß allerdings hervorgehoben werden, daß es bis-jetzt noch nicht gelungen ist, das Glykosid oder den bei der Spaltung auftretenden Zucker zu isolieren.

Für dahingehende Versuche wurde z. B. frisch geschlagenes Blauholz verwendet, von dem alle äußeren oxydierten Schichten entfernt wurden. Das geschnittene Blauholz wurde im Laboratorium bei ca. 30° unter Luftabschluß derart kalt extrahiert, daß eine Oxydation möglichst vermieden wurde. Die Brühen wurden unter hohem Vakuum auf 12° B_e eingedampft. Aus dem erhaltenen, nur wenig oxydierten Blauholzextrakt krystallisierte nach einiger Zeit reichlich Hämatoxylin aus, aber kein Glykosid. Ist das Hämatoxylin als Glykosid im Blauholz enthalten, so müßte sich dieses bei der kalten Extraktion und beim Eindampfen bei 20 mm Druck gespalten haben, was fast nicht anzunehmen ist, denn die bekannten Glykoside der vegetabilischen Farbstoffe sind alle sehr stabil. Ein

gehalt herzustellen. Derartig zubereitetes Holz wird wegen seines veränderten Aussehens auch als appretiertes Blauholz bezeichnet.

Um eine gute Oxydation des Hämatoxylin zu erreichen, bringt man das geschnittene Holz in einen speziell für diesen Zweck eingerichteten Keller, dessen Temperatur mittels Heizröhren konstant gehalten werden kann. Das Holz wird mit ca. 25–30 % Wasser angefeuchtet und in Haufen von ca. 5–10 000 *kg* bei etwa 1,5–2 *m* Höhe gelagert. Nach einigen Tagen zeigt es eine leichte rote Färbung und wird dann umgeschaufelt. Dieses Umschaukeln wiederholt man alle 2–3 Tage oder noch häufiger, wenn sich die Temperatur des Holzes erhöhen sollte. Die geeignetste Temperatur zur Fermentation ist ca. 25–28° und soll möglichst sofort von Anfang an eingehalten werden; denn wenn der Blauholzhaufen Temperaturen unter 20° aufweist, so wird die Oxydation gehemmt und verläuft schlecht, so daß man statt Blauholz mit Hämateinanzug nur ein blaß-rötliches, unansehnliches Holz

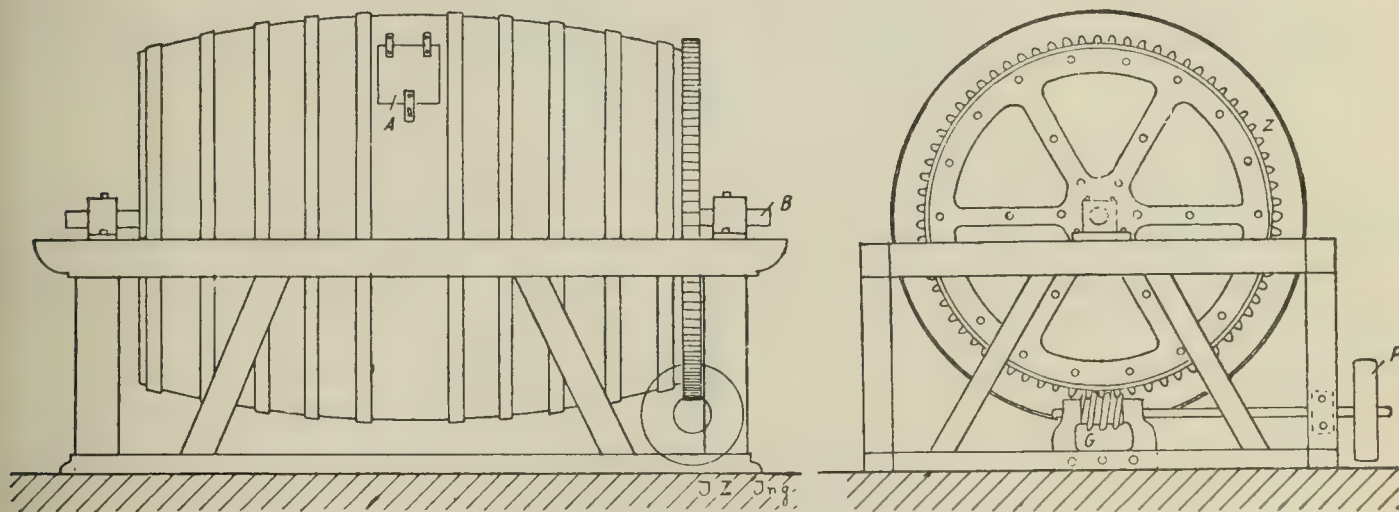


Abb. 247. Oxydationsfaß.

erhält. Nach 5–6 Wochen ist die Oxydation beendet, und es läßt sich, gleichgültig, ob die Oxydation gut oder schlecht geführt wurde, keine Zunahme an Farbkraft mehr feststellen. Mitunter wird bei dieser Oxydation im Keller das Blauholz mit einem Überschuß an Wasser (bis zu 40 % des Holzgewichtes) fermentiert; dann muß das unten abtropfende Wasser aufgefangen und von Zeit zu Zeit über den Haufen gegossen werden. Übrigens erzielt man bei dieser Modifikation keine so hohe Oxydation wie mit etwa 25 % Wasser.

Gegenüber dieser Lagerung im Keller wird die Oxydation wesentlich vorteilhafter in großen Fässern von 5–6000 *l* Inhalt durchgeführt. Dieses Verfahren wurde von der Firma DAHL in Barmen patentiert (*D. R. P.* 3077), war aber schon lange vorher in Betrieb und wurde gemäß beistehender Skizze durchgeführt (Abb. 247).

Durch den Deckel *A* wird das Holz und das gewünschte Quantum Wasser eingeführt. Das Faß, das auf der Welle *B* ruht, wird mit der Riemenscheibe *P*, der Schnecke *G* und dem Zahnrad *Z* in langsam rotierende Bewegung gebracht.

weiterer Grund, der gegen das Vorhandensein eines Glykosides im Blauholz spricht, ist der Umstand, daß im Falle der Anwesenheit und Spaltung des Glykosides in dem Extrakt doch reichliche Mengen an krystallisierbarem Zucker (jedenfalls Isodulcit) vorhanden sein müßten. Versuche, diesen Zucker zu isolieren, sind mißlungen. Wenn man z. B. den reinen Extrakt zu Hämatein oxydiert, dieses alsdann mit Tonerdehydrat oder Eisenoxydhydrat ausfällt und die verbleibende farblose Lösung eindampft, so erhält man zwar aus 50 *kg* eines 10grädigen Extraktes einige Gramm Zucker; doch läßt seine geringe Menge und Unkrystallisierbarkeit eben nicht auf das Vorliegen eines Glykosides schließen. Die Lösung dieser interessanten Frage, an der weiter gearbeitet wird, begegnet mancherlei Schwierigkeiten.

Die Achse *B* besteht aus einem mit Kupfer überzogenen Eisenrohr, das mit einer Anzahl Löcher zum Einblasen von Luft versehen ist. Letztere Maßnahme hat sich als überflüssig erwiesen, so daß man heute in folgender Weise arbeitet. Das Holz wird durch den Deckel *A* eingefüllt und mit dem nötigen Wasser angefeuchtet. Die Oxydation des Holzes setzt schon nach 48 Stunden ein, u. zw. viel intensiver

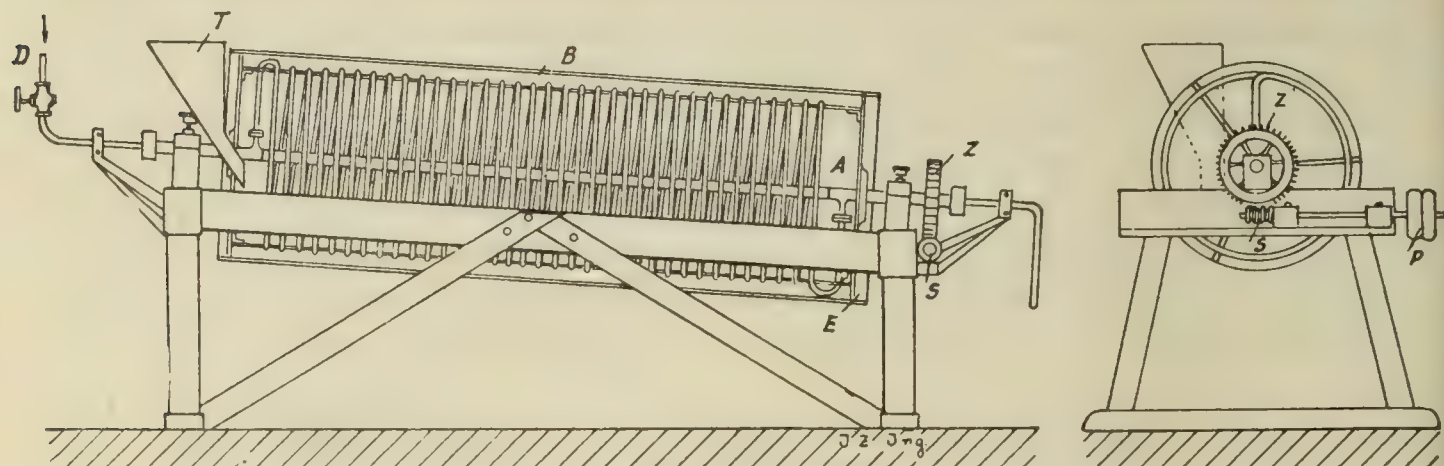


Abb. 248. Trockenapparat.

als im Haufen. Sie läßt sich ohne weitere Zufuhr von Luft gut leiten, indem man das Faß zuerst jeden Tag, dann alle 2–3 Tage während 2–3 Stunden rotieren läßt.

Beim Fermentieren im Faß zeigt das Blauholz, sofern der Vorgang richtig verläuft, schon nach einigen Tagen einen starken alkoholisch-aromatischen Geruch. Schon nach etwa 14 Tagen nimmt es ein fettiges, ganz dunkelrotes Aussehen an,

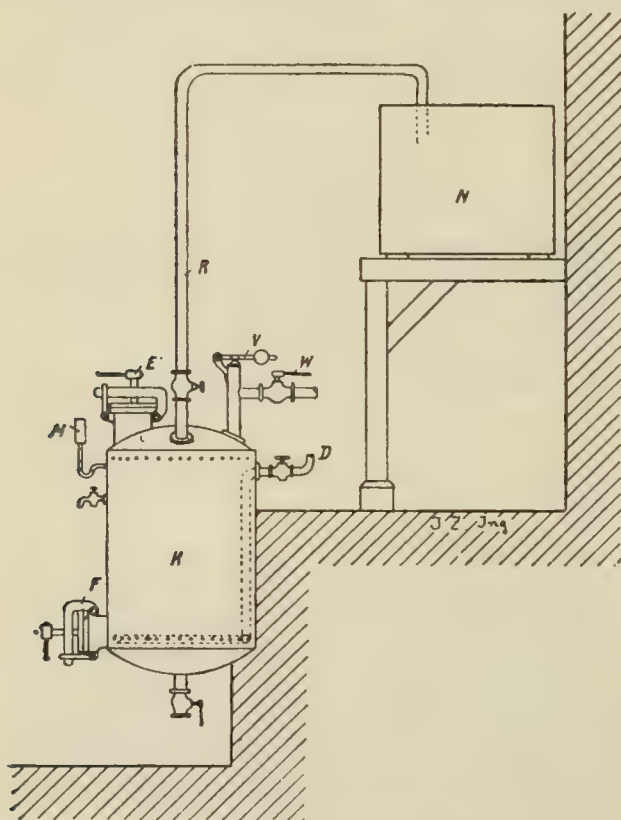


Abb. 249. Kochkessel.

was ebenfalls als Beweis für den guten Verlauf der Oxydation gilt. Ist sie beendet, was schon nach vier Wochen der Fall sein kann, so kippt man um und trocknet. Die Fermentation im Faß läßt sich beschleunigen, wenn man eine in voller Umwandlung befindliche Charge mit Wasser von 20° leicht auslaugt und diese Lösung statt reinen Wassers dem frisch angesetzten Blauholz zufügt; die Gärung setzt dann sofort intensiv ein. Früher wurde vielfach auch Ammoniak, Soda, sogar Melasse zugesetzt; doch sind diese Stoffe einem glatten Verlauf der Reaktion eher hinderlich (vgl. auch *A. P.* 494237 [1893] von W. J. MATHESON).

Ist die Oxydation gut verlaufen, so muß das Blauholz ein fettiges, dunkelblutrotes Aussehen haben und beim leisen Antrocknen sich mit Hämatein be-

decken, so daß es fuchsinähnlich aussieht. Ist die Oxydation unvollkommen, so bleibt das Holz beim Trocknen blaßrot, und es zeigt sich nur wenig Hämatein. Geht die Temperatur zu hoch, so kann eine Überoxydation des Hämatoxylins stattfinden; man sagt, das Blauholz ist verbrannt; es hat dann nach dem Trocknen ein bräunliches Aussehen und stark verminderte Färbkraft. Je nach der Verwendung des Blauholzes kann die Oxydation schon nach 10 Tagen unterbrochen werden,

wenn man z. B. mit einem bestimmten Färbeverfahren eine gewisse Nuance erhalten will; doch wird das Blauholz meistens möglichst hoch oxydiert und dann getrocknet.

Zum Trocknen kann man verschiedene Einrichtungen anwenden (Abb. 248).

Der einfache Apparat der Abb. 248 besteht aus einem rotierenden Kupferzylinder *B* mit eingebauter Kupferschlange *A*, der durch Schnecke und Zahnrad gedreht wird. Der Antrieb erfolgt durch die Riemenscheiben *P* mittels Schnecke *G* und Zahnrad *Z*, am obern Ende ist der Dampfeingang *D* und der Einfülltrichter *T* angebracht. Man kann noch ein Abzugsrohr für den Wasserdampf und am Ende *E* einen zweiten Trichter anbringen, der die getrocknete Ware in

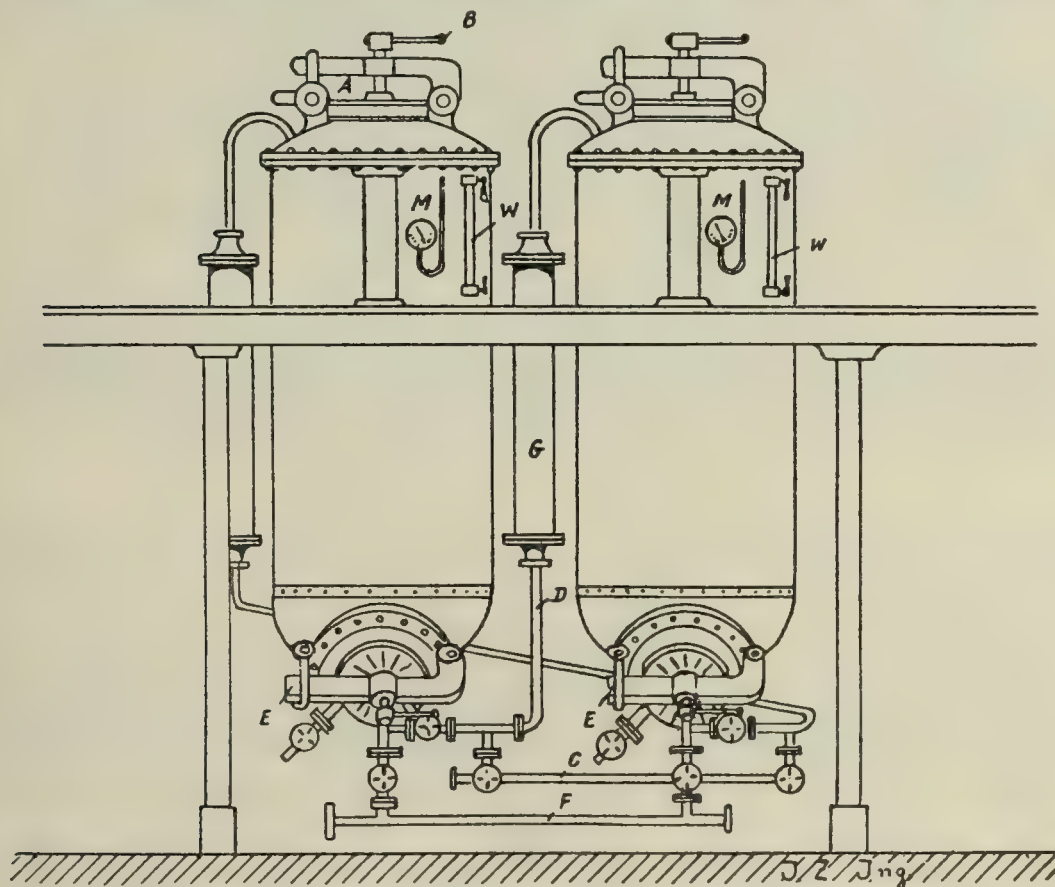


Abb. 250. Extraktionskessel einer geschlossenen Batterie.

die Säcke leitet. Das Ganze ist mit einem Holzkasten umgeben. Das zu trocknende Blauholz läßt man langsam in den Trichter laufen, der rotierende Zylinder ist schräg gelagert und bewegt das Holz vorwärts, indem dieses immer über die mit Dampf geheizte Schlange fällt und schließlich am Ende *E* trocken herauskommt. Man leitet die Trocknung so, daß das Blauholz noch den natürlichen Feuchtigkeitsgehalt aufweist.

3. Bereitung der Extrakte.

Das geschnittene rohe oder appretierte Blauholz wurde früher direkt an die Färber verkauft, die es selbst extrahierten, indem sie einfach das in einem Sack befindliche Blauholz in der Farbflotte auskochten, ein Verfahren, das sich in der Strohfärberei lange erhalten hat.

Später kochte man das Blauholz in einem Kochkessel nach Abb. 249 mit Siebboden unter Druck und benutzte die so erhaltene Brühe gleich zum Färben.

Der Kessel war mit einem Einfüll- und Entleerungsmannloch *E* bzw. *F* sowie mit Manometer *M*, Ventil *V*, Dampfrohr *D*, Wasserhahn *W* und dem Abtreibrohr *R* sowie den nötigen Hähnen versehen. Die Brühe wurde mit Hilfe des Dampfdruckes in den Behälter *N* abgetrieben und nach Bedarf verwendet.

Öfter wurde das Holz noch ein zweites Mal ausgekocht und die verdünnte Brühe zur Extraktion des frischen Holzes verwendet. Immerhin blieben je nach der Arbeitsmethode 10–30 % Farbstoff im Holz. Heute werden 90–95 % des verwendeten Blauholzes von den Extraktfabrikanten verarbeitet und die Extrakte den Ansprüchen der Färber angepaßt. Die älteste Extraktfabrik soll die von MEISSONIER in St. Denis sein, die im Jahre 1829 gegründet wurde. Gegen 1890 waren in Europa 44 und in Amerika 5 Blauholzextraktfabriken in Betrieb (MAFFAT, Bull. Soc. Ind. Mulhouse 61, 363). Nachdem eine Anzahl kleinerer Fabriken den Betrieb eingestellt oder mit anderen Werken sich vereinigt hat, werden heute noch ungefähr 35 Extraktfabriken in Betrieb sein.

Früher wurden nebeneinander 3 Extraktionsverfahren angewendet, von denen jedes seine Vorteile und Nachteile hatte:

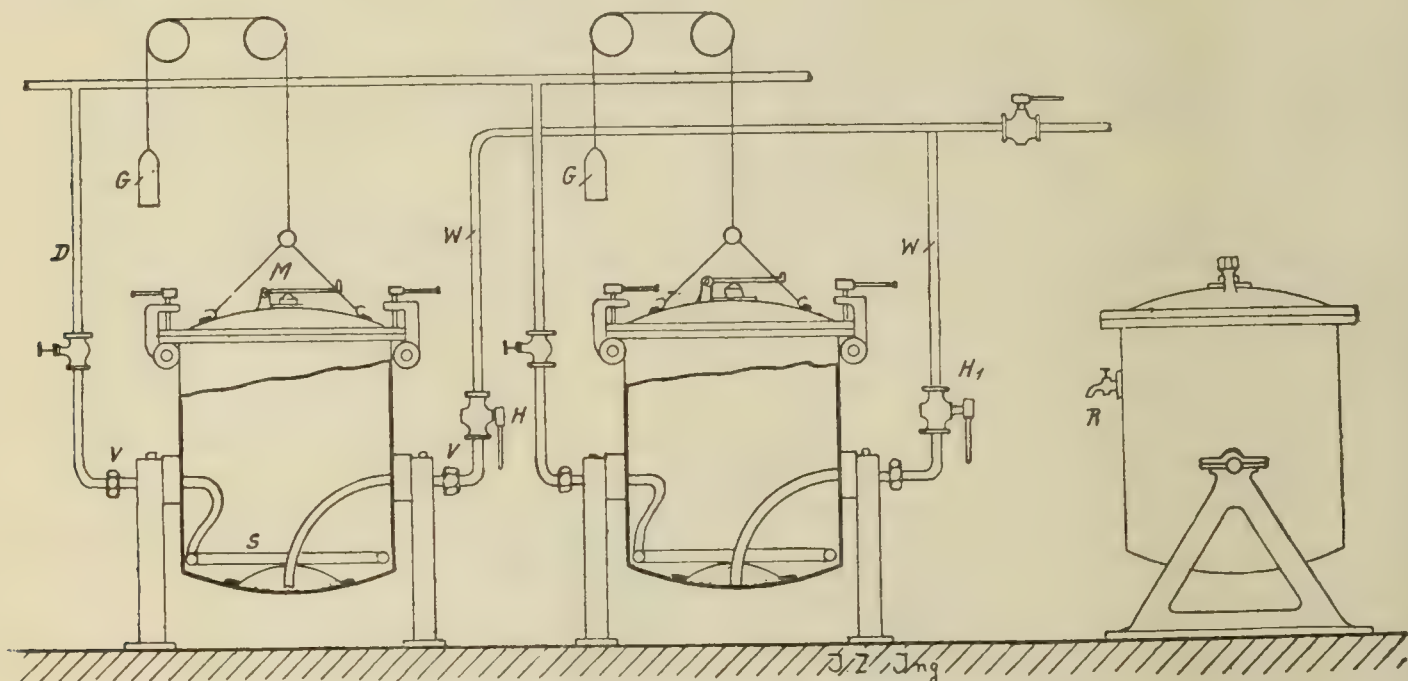


Abb. 251. Extraktionskessel älterer Bauart.

1. Diffusionsverfahren bei 85–90°; dieses gibt einen reinen Blauholzextrakt, aber in geringer Ausbeute.

2. Extraktion bei ca. 100°. Das Holz wird gut extrahiert und der Farbstoff nur wenig verändert. — Dieses Verfahren wird auch heute meistens angewendet.

3. Extraktion bei 1½–2 Atm. Dieses früher hauptsächlich in Amerika angewandte Verfahren gibt etwas harzige Extrakte.

Die Apparatur wird dem Extraktionsverfahren angepaßt.

Bei der Diffusion muß man mindestens 10–12 Extraktionskessel anwenden, die offene Standgefäße oder geschlossene Extraktionskörper sein können, in Batterie zusammengekuppelt und aus Holz oder Kupfer hergestellt sind.

In der Abb. 250 bedeutet A Einfüllöffnung, B Verschußbügel, E Entleerungsöffnung, C und D Zirkulationsrohre der Brühen, F Wasserleitung, W Wasserstandglas, M Manometer, G Kalorisorator, welcher die Brühen beim Durchlaufen auf den gewünschten Wärmegrad bringt. Wenn gekocht werden soll, so kann noch eine Dampfschlange eingebaut werden.

Bei dem Kochverfahren genügen 6 Extraktionskessel, die früher nach folgender Skizze konstruiert wurden (Abb. 251).

Die kupfernen Kochkessel ruhen auf einer Achse und lassen sich nach Lockerung der Verschraubungen V umkippen; D ist die Dampfleitung, die in die Kupferschlange S einmündet, W ist die Abtreibleitung, durch die man die Zirkulation zwischen den Kesseln mittels der Hähne H–H¹ herstellt. Durch diese Leitung erhält auch der am weitesten ausgelaugte Kessel das heiße Wasser. Die Deckel sind mit Klammern festgemacht und haben ein Sicherheitsventil, das man beim Abtreiben der Brühen leicht beschwert. R ist ein Hähnchen, das zur Kontrolle der Flüssigkeitshöhe angebracht ist. G Gegengewicht für den Deckel.

Heute wird für dieses Verfahren die in Abb. 252 und 253 dargestellte Batterie angewendet, die aus Kupfer oder Holz hergestellt sein kann. Bringt man an dieser kupfernen Batterie noch ein Sicherheitsventil an, so kann man sie für jedes

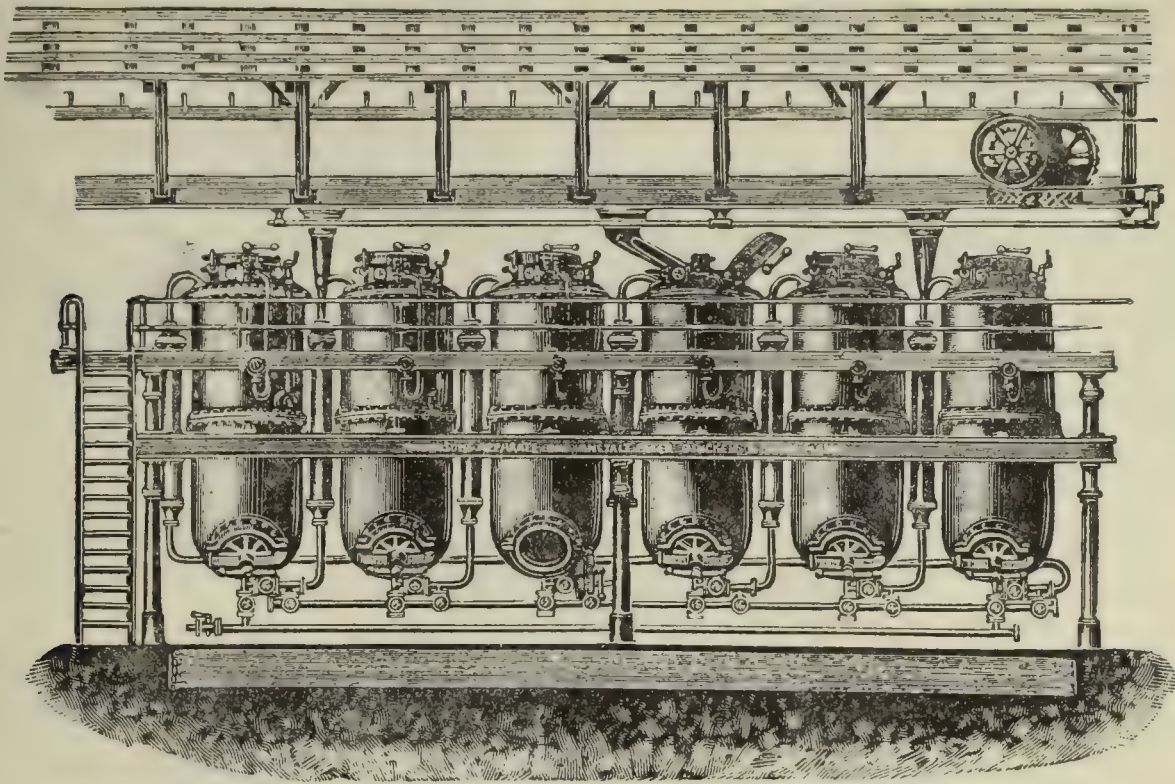


Abb. 252. Extraktionsbatterie.

Extraktionsverfahren benutzen. Arbeitet man mit offenen Gefäßen, so wird die Zirkulation der Brühen durch eine Pumpe oder ein Druckgefäß bewirkt. Bei den geschlossenen Batterien erzielt man sie durch Luftdruck, Wasserdruck oder Dampf-

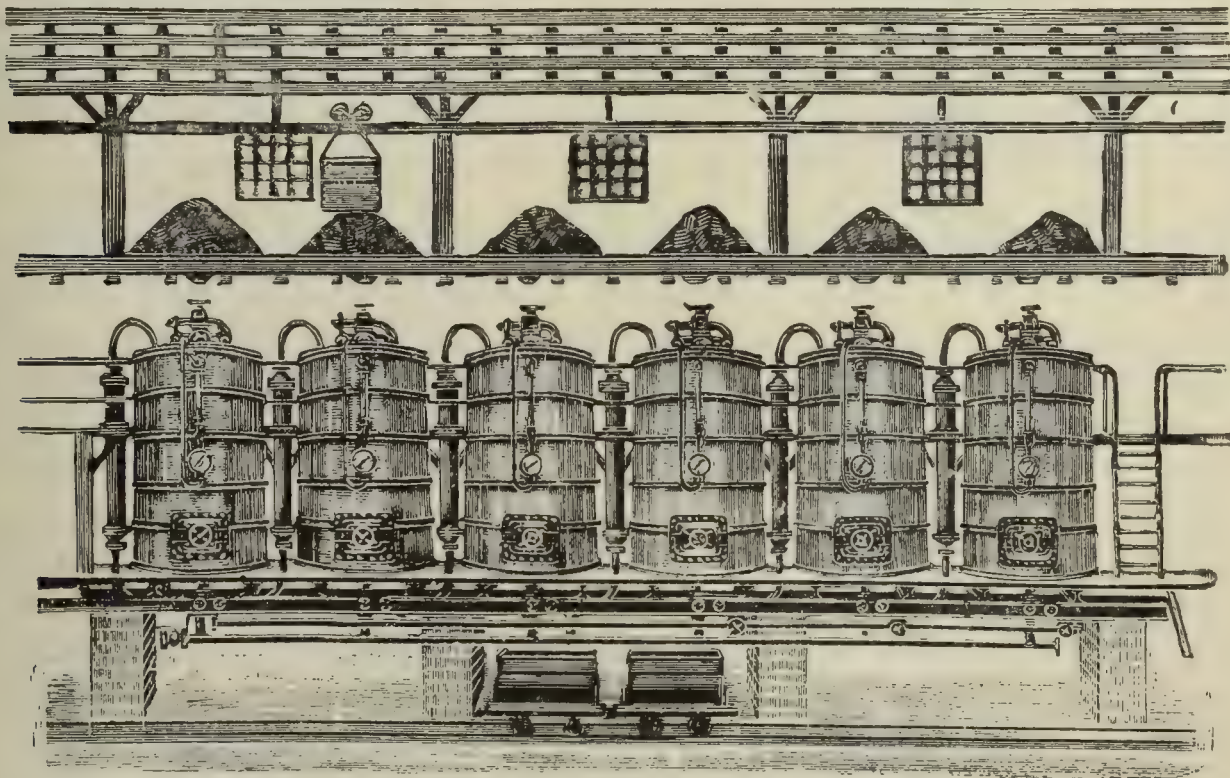


Abb. 253. Extraktionsbatterie.

druck. Die erhaltenen Blauholzbrühen, die je nach der Arbeitsmethode $2,5^{\circ}$ — $3,5^{\circ}$ Bé. zeigen, fließen durch ein feines Sieb in ein Sammelgefäß und werden nach einigem Stehen, um den letzten feinen Holzstaub sich absetzen zu lassen, auf einen beliebigen Grad Bé. von 10 — 35° eingedampft.

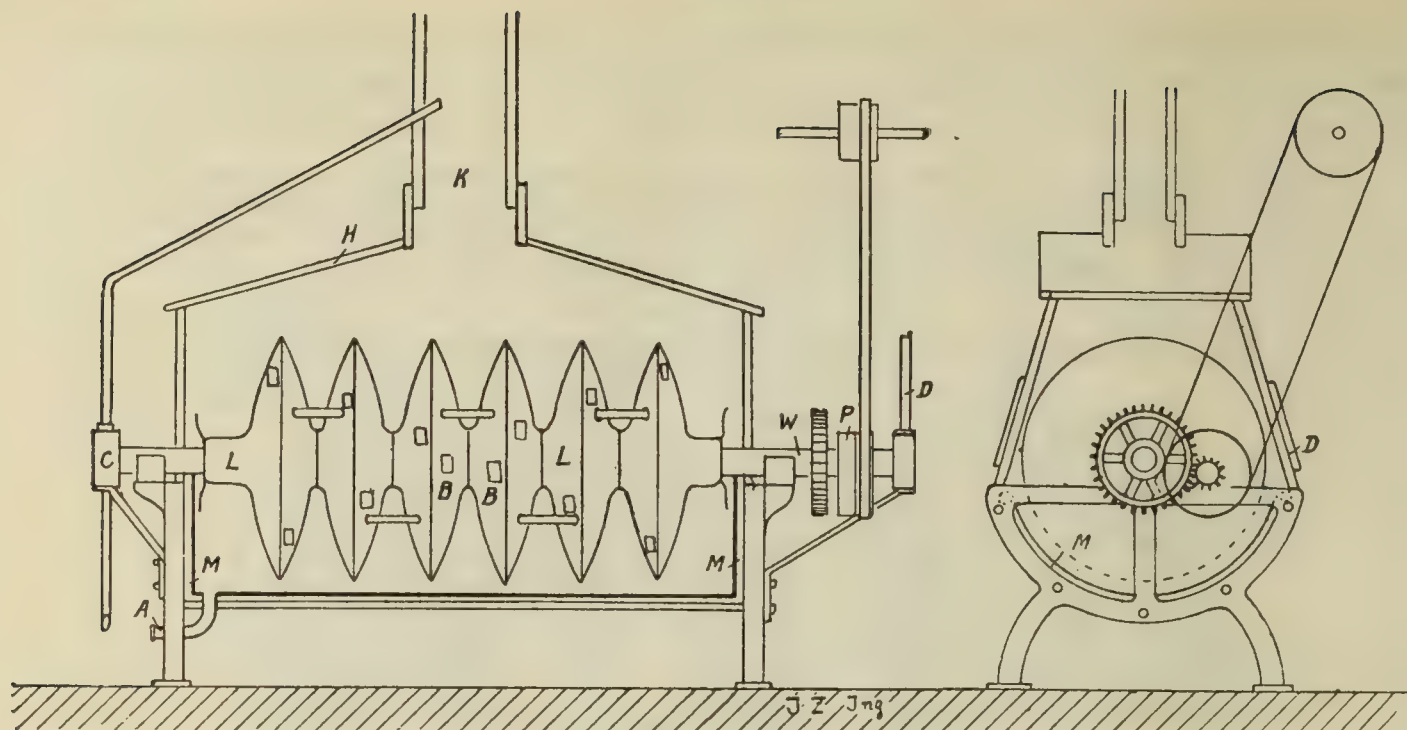


Abb. 254. Apparat von CHENAILLER.

Das Eindampfen geschah früher in offenen Pfannen.

Abb. 254 zeigt einen solchen Apparat von CHENAILLER in Paris aus dem Jahre 1874, der gute Extrakte geliefert hat.

Der Apparat bestand aus einer Kupferpfanne *M*, einer hohlen Welle *W* mit Dampfeingang *D*, *P* Antriebscheibe, *C* Kondenswasserausgang, *A* Ablaufhahn, *H* Holzkasten, *D* Deckel, *K* Abzugskamin. *L* sind kupferne Hohlkörper (Linsen), die auf der Welle befestigt sind, *B* Kupferbecher von ca. $\frac{3}{4}$ —1 l Inhalt. Die dünnen Brühen laufen langsam in die Pfanne *M* und werden teilweise von den Linsen mitgenommen, andernteils gießen die Becher beständig Flüssigkeit über die Linsen, wodurch eine ziemlich rasche Verdampfung erzielt wird. Da die Flüssigkeit hierbei in dauernder Berührung mit der Luft blieb, so ergab sich als Folge eine leichte Oxydation des Hämatoxylins.

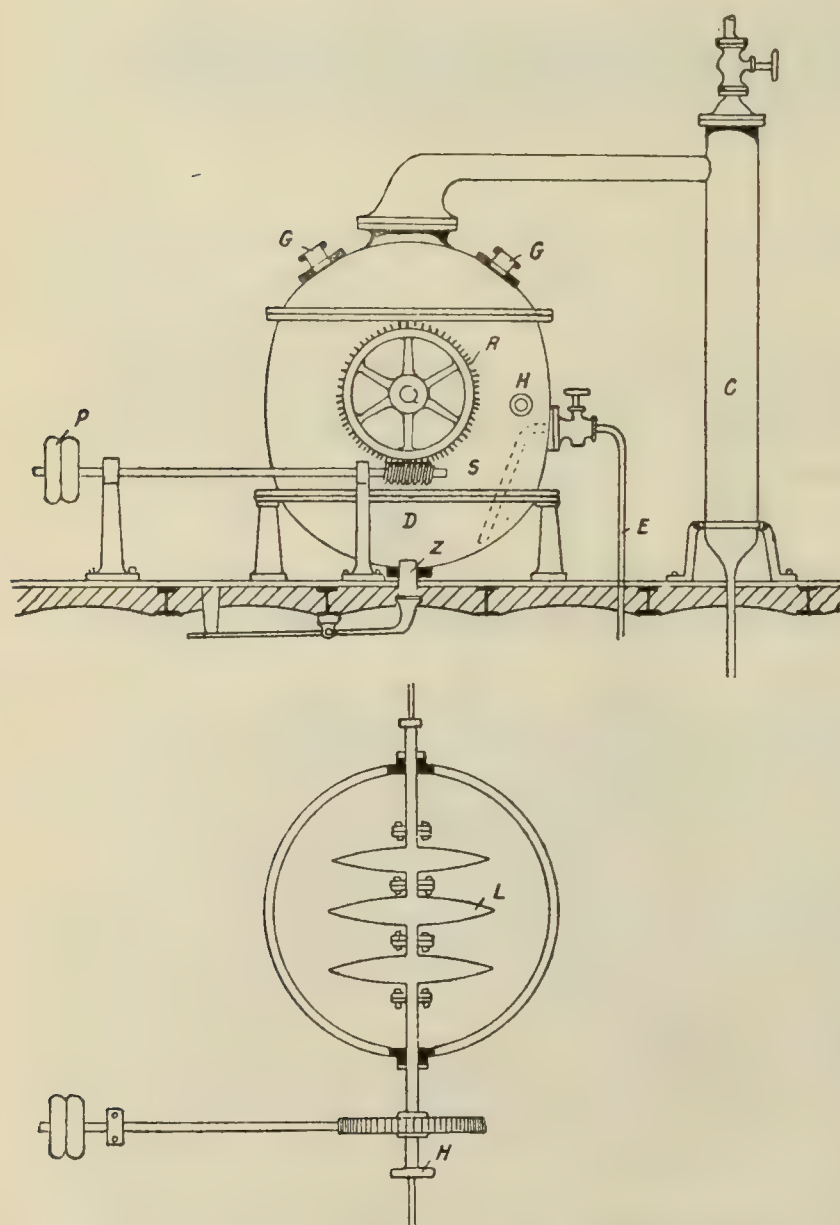


Abb. 255. Linsenapparat.

Man unterschied zwischen abgeklärtem und unabgeklärtem Extrakt. Letzterer wurde erhalten, indem die dünnen Auszüge direkt auf den gewünschten Grad *Bé*. eingedunstet wurden. Zur Gewinnung der abgeklärten Extrakte wurden die Brühen zunächst auf ca. 12° *Bé*. gebracht, blieben dann etwa 14 Tage in großen

Standgefäßen stehen und wurden nach der Trennung vom Bodensatz weiter konzentriert. Der farbstoffreiche Bodensatz wurde nochmals ausgekocht und nach einer kurzen

Abklärung zur Trennung der Holzteilchen dem unabgeklärten Extrakt beigemischt. Die Klärung will A. FÖLSING (*D. R. P.* 69055) durch Elektrolyse unterstützen, ohne daß hierdurch jedoch ein Erfolg erreicht wird. Jedoch kann das Klären durch rasche Abkühlung beschleunigt werden.

Um feste Extrakte zu erhalten, wandte man das Eindampfen im Vakuum an, das schon 1855 durch VARILLAT eingeführt worden war, und bediente sich z. B. des sog. Linsenapparates (Abb. 255).

Der kupferne Apparat trägt eine Kupferschlange *D* und Kupferlinsen *L*, welche durch heißes Wasser oder Dampf geheizt werden. *P* ist eine Riemenscheibe, *R* ein Zahnrad, *S* Schnecke, *C* Kondensator und *G* Schaugläser. *E* ist die Einziehleitung, durch welche der vorher schon auf 25° *Bé.* eingedickte Extrakt unter dem Einfluß des Vakuums in den Apparat gesaugt wird. Sobald man beobachtet, daß die Linsen den zähe gewordenen Extrakt nicht mehr emporziehen, stellt man das Vakuum ab und erwärmt zur Erzielung einer höheren Temperatur etwa $\frac{1}{4}$ Stunde mit heißem Wasser, worauf das Vakuum erneuert wird, und wiederholt diese Arbeitsweise 4–5mal, bis der Extrakt

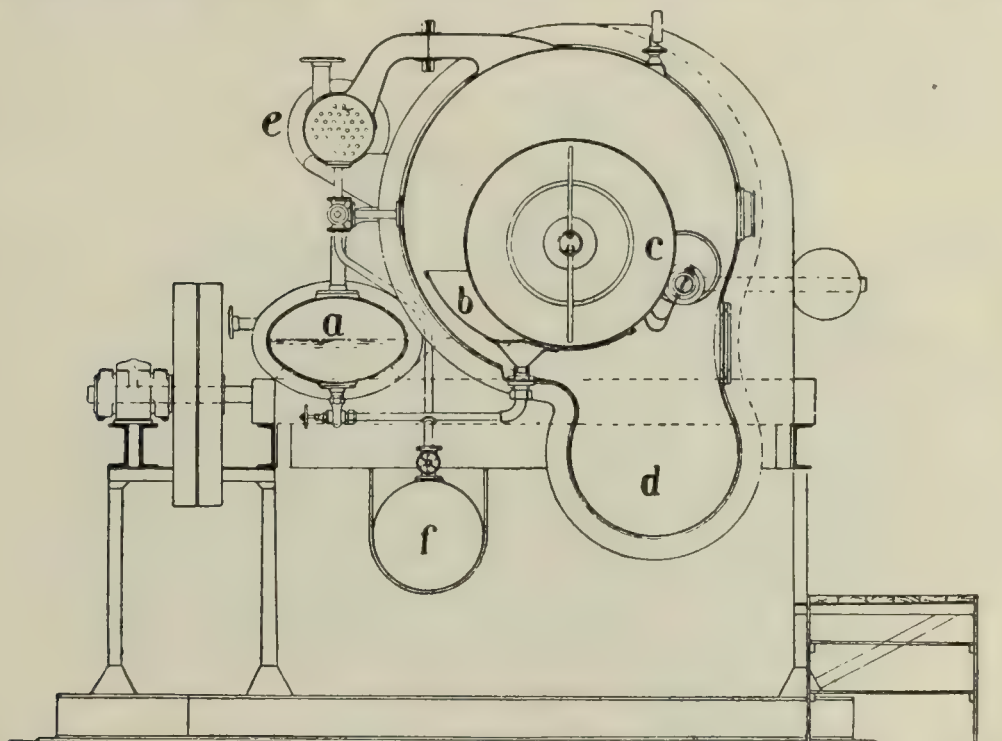


Abb 256. Querschnitt des Dünnschichttrockners von P. NEUBÄCKER, Danzig.

stark fadenziehend über die Linsen fällt. Mit einiger Übung trifft ein Arbeiter den Wassergehalt von 14–16% genau. Man löst dann den Zapfen *Z*, der Extrakt fließt langsam heraus und wird in Formen aufgefangen, in denen er nach kurzer Zeit erstarrt.

Vorstehendes Verfahren wird heute nur noch in kleinem Umfange angewendet. Vielmehr bedient man sich zur Gewinnung flüssiger Extrakte der modernen Vakuum-Eintauchtrommeln in den Konstruktionen von PINTSCH, EMIL PASSBURG, Berlin, u. a. Zur Erzielung trockener Extrakte von glänzender Oberfläche benutzt man Vakuumtrockenschränke, während für die Eindunstung zu Pulverform Vakuumtrockentrommeln (E. PASSBURG, Berlin; NEUBÄCKER, Danzig) Verwendung finden. Ein Dünnschichttrockner nach NEUBÄCKER ist in den Abb. 256 und 257 wiedergegeben; darin bedeutet *a* Einziehgefäß, *b* Mulde, *c* rotierende Trommel, *d* Auffanggefäß, *e* Kondensator, *f* Sammelgefäß für das Kondensat (vgl. auch unter Trockenapparate).

Die auf die Extraktion von Blauholz genommenen Patente, worin Ketone, Gemische von Luft und Dampf, sowie wässrige schweflige Säure als Extraktionsmittel vorgeschlagen wurden, haben keine technische Bedeutung erlangt und sind nie ausgeführt worden.

Zur Extraktion des Blauholzes soll man möglichst reines Wasser verwenden. Ist das Wasser eisenhaltig, so wird hierdurch der Farbstoff in einen blauvioletten

Niederschlag verwandelt; auch reichliche Mengen von Kalksalzen sind schädlich, da sie sich in gewissen flüssigen Extrakten als Gips oder Calciumcarbonat ausscheiden.

4. Oxydation des Blauholzextraktes.

Wie das oxydierte Blauholz wurde auch mit der Zeit der oxydierte Blauholzextrakt, d. h. die mehr oder weniger vollständige Umwandlung des Hämatoxylin in Hämatein im Blauholzextrakt selbst, ein Bedürfnis für die Färberei.

Um das Hämatoxylin in Hämatein umzuwandeln, ließ ERDMANN (A. 44, 294) Ammoniak auf das Hämatoxylin einwirken. In der Fabrikation hat diese Arbeitsmethode sich nicht bewährt. Dagegen erhält man, wenn man Blauholz zuerst fermentiert, dann extrahiert und eindampft, einen zähflüssigen Extrakt, der größtenteils

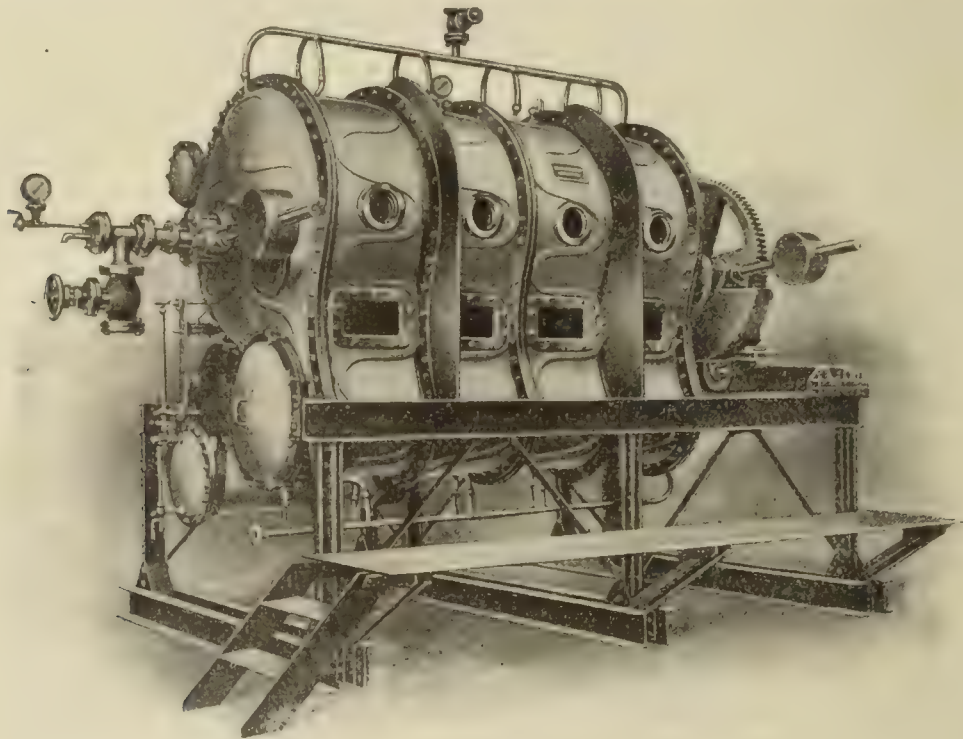


Abb. 257. Dünnschichttrockner von P. NEUBÄCKER, Danzig.

aus krystallisiertem Hämatein besteht. Geht die Extraktion des fermentierten Holzes noch ziemlich glatt von statten, so verursacht doch das Eindampfen zu höheren Konzentrationen Schwierigkeiten. Man kam daher auf den Gedanken, das Hämatoxylin im Extrakt selbst in Hämatein umzuwandeln durch Einwirkung von Sauerstoff abgebenden Chemikalien, wie Ozon und Wasserstoffsuperoxyd und anderen Oxydationsmitteln. Die Oxydation mit MnO_2 gibt gute Resultate, nur stört die Bildung eines Manganlackes sehr. In der Extraktfabrik *Geigy* wurde im Jahre 1888 das Natriumnitrit verwendet, u. zw. zur Herstellung von chemisch reinem Hämatein aus Hämatoxylin (MAYER, Mitt. zool. Station Neapel, X, 1891). Im Jahre 1890 wurde das gleiche Verfahren zur Oxydation des Blauholzextraktes eingeführt. Man gab z. B. ca. 5000–6000 kg abgeklärten Extrakt in ein hohes, mit Deckel und Abzugskamin versehenes Standgefäß und leitete stark mit Luft verdünnte Stickoxydgase ein. Diese wurden entwickelt, indem man eine verdünnte Natriumnitritlösung in verdünnte Schwefelsäure tropfen ließ; das sich entwickelnde Gas wurde mit einem Luftstrom verdünnt und durch Blei- und Hartgummiröhren, die am unteren Teil mit kleinen Löchern versehen waren, am Boden

des Gefäßes in den Extrakt geleitet. Die Stickoxydgase müssen verdünnt sein, da das Hämatoxylin sonst teilweise überoxydiert wird. Der Extrakt bleibt 1–2 Tage stehen und wird dann nach Belieben im Vakuumapparat konzentriert. Der Bodensatz, der sich während der Oxydation gebildet hat, wird unter Zusatz von Soda aufgekocht und alles zusammen eingedampft. Konzentriert man in einem verbleiten Vakuumapparat, so erhält man einen zähflüssigen Extrakt, aus dem das Hämatein bereits völlig auskrystallisiert. Dampft man in kupfernen Apparaten ein, so zeigt sich das krystallisierte Hämatein viel spärlicher und meistens nur in ganz feinen Krystallen. Nach diesem Verfahren können höchstens 40–45 % des vorhandenen Hämatoxylins oxydiert werden.

Die Menge Natriumnitrit variiert zwischen $1\frac{1}{2}$ –6 %, je nach dem Oxydationsgrade, den man erhalten will. Im Jahre 1892 wurde der Blauholzextrakt unter direktem Zusatz von Natriumnitrit oxydiert, ein Verfahren, das schon ein Jahr früher für die Oxydation anderer Farbextrakte angewendet worden war. Dieses Verfahren erlaubt, höhere Oxydationsgrade zu erzielen und wird jedenfalls jetzt allgemein gebraucht.

Man verwendet gewöhnlich Blauholzextrakt von 25° Bé., den man in einen mit Deckel und Abzugskamin versehenen Holzbottich einträgt. Man läßt in diesen die verdünnte Natriumnitritlösung langsam und unter beständigem Rühren einfließen, so daß man z. B. für ca. 2000 kg Extrakt 8–9 Stunden braucht, und läßt dann unter zeitweiligem Umrühren 2–3 Tage stehen. Je nach dem verwendeten Quantum Nitrit resp. je nach dem Oxydationsgrade teilt sich die Extraktmasse mehr oder weniger in zwei Teile, indem sich das weniger lösliche Hämatein ausscheidet. Man wärmt dann auf 40 – 45° an und setzt langsam und unter gutem Umrühren das nötige Quantum verdünnter Schwefelsäure zu, um die letzten Teile Natriumnitrit zu zersetzen und den alkalisch gewordenen Extrakt zu neutralisieren. Eine leichte alkalische Reaktion kann ihm gelassen werden. Es wird dann noch während 1–2 Tage von Zeit zu Zeit gerührt und, wenn keine salpetrige Säure mehr vorhanden ist, noch einmal aufgewärmt, um einen gleichmäßigen Extrakt zu erhalten. Die oxydierten Blauholzextrakte verhalten sich je nach der Oxydationsstufe ganz verschieden. Abgeklärte Extrakte von 10 – 25° Bé. lassen sich gut verarbeiten und bleiben je nach der Oxydation beim Eindicken gut flüssig. Stark oxydierte Extrakte scheiden immer Hämatein aus, u. zw. schon bei einem Gehalt von 30–35 % Hämatein, und müssen sofort nach Fertigstellung im Vakuum getrocknet werden. Es ist auch nicht ratsam, zu konz. Blauholzextrakte (z. B. 30° Bé. und darüber) für die Oxydation zu verwenden, da der an der Oberfläche auftretende Schaum sich entzünden und die Abzugskamine zum Brennen bringen kann. Es soll daher immer für gute Ventilation gesorgt werden.

Um eine gleichmäßige Oxydation zu erzielen, muß ein bestimmtes Verhältnis zwischen Extrakt und Nitrit innegehalten werden; z. B. sind zur Erzielung von 25 % Hämatein 2 – $2\frac{1}{4}$ % NaNO_2 , von 72–75 % Hämatein ca. $6\frac{1}{4}$ – $6\frac{1}{2}$ % NaNO_2 für 30° Bé. Extrakt erforderlich. Verwendet man abgeklärten Extrakt, so kann man mit dem Nitrit bis auf $7\frac{1}{2}$ % gehen, auf 30grädigen Extrakt gerechnet. Diese Proportionen sind berechnet für Extrakte, die aus nicht oxydierten Hölzern hergestellt sind. Extrahiert man aber Campeche-Campecheholz, das öfter schon viel Hämatein enthält, so muß man die Menge Natriumnitrit verringern, sonst erhält man bei den an sich schon oxydierten Extrakten eine Überoxydation, die ungünstig wirkt, da der Extrakt dann an Farbkraft verliert.

Über die Oxydation des Blauholzextraktes sind verschiedene Patente genommen worden, die aber, soweit sie wertvoll sind, alle schon vor ihrer Bekanntgabe in der Extraktindustrie als Geheimverfahren angewendet worden sind.

Im *A. P.* 320526 [1885] beschreibt CH. AVERY in Jacksonville die Oxydation von Blauholzextrakten mit Chloraten, Nitraten oder Chlorkalk mit oder ohne Säurezusatz.

D. R. P. 76507 [1894] v. H. P. WELLS in New York beschreibt die Herstellung eines festen, beständigen, leicht löslichen Farbstoffes aus Blauholzextrakt durch Alkalinitrite, die man so lange auf flüssigen Blauholzextrakt einwirken läßt, bis die reichliche Gasentwicklung nachgelassen hat und die Masse beim Abkühlen fest wird.

A. FÖLSING, Niederlahnstein, oxydiert im *D. R. P.* 80036 [1894] mit Chromsäure, und in den *D. R. P.* 162010, 162726 [1905] von RICH. HAACK in Godesberg findet sich wieder die Verwendung von Nitraten zur Herstellung eines festen Farbkörpers aus Hämatoxylin bzw. Blauholzextrakt beschrieben.

F. P. 273792 von F. E. BUCHER, Oxydation des Blauholzextraktes mit NO_2 [1898].

Untersuchung und Wertbestimmung des Blauholzextraktes.

Blauholz in Stücken kann von einem Kenner ziemlich genau nach Provenienz und Qualität beurteilt werden; für die Extraktfabrikanten ist nur die Ausbeute an Extrakt aus dem Holz maßgebend. Um eine Wertbestimmung zu machen, färbt man am besten auf Wolle, die als Beize nur Chromoxyd enthält. Man beizt eine größere Anzahl Wollappen von gleichem Gewicht mit 4% Chromfluorid und 4% Weinsäure, indem man $1\frac{1}{2}$ Stunden kocht.

Man extrahiert dann bei $90-95^\circ$ je eine Probe von 10 oder 20 g geschnittenen Blauholzes von einem bekannten Typ und von dem zu untersuchenden Holze. Man bereitet 5 Auszüge, indem man je 200 ccm Wasser zugibt, und stellt diese nachher auf 1 l ein. Von diesen Brühen nimmt man so viel ccm, daß man eine blaue Nuance erhält, die besser zu beurteilen ist, als wenn man Schwarz färbt, und färbt die gut ausgewaschenen Wollappen in Porzellanbechern auf dem Wasserbade aus, z. B. für die Wollappen von 4–5 g mit 40 ccm Blauholzlösung und 400 ccm destilliertem Wasser. Calciumsalze müssen vermieden werden. Sind Nuance und Intensität gleich, so kann man sagen, daß die Hölzer ziemlich gleichwertig sind. Ist die Färbung der Probe stärker als die des Typs, so ist entweder das Holz farbstoffreicher oder mehr oxydiert. Letzteres kann hauptsächlich bei Campeche-Campechehölzern vorkommen, und um Irrtümer zu vermeiden, sollte man die äußeren Schichten zur Prüfung nicht verwenden.

Um den Oxydationsgrad festzustellen, macht man eine zweite Färbung mit einer oxydierenden Beize, d. h. auf Wolle, die Chromsäure enthält und z. B. mit 1% Kaliumbichromat, 0,44% Schwefelsäure (92% ig) gebeizt ist.

Die Ausfärbung dieser Wolle gibt den Gehalt an Farbstoff. Ist die Färbung des zu untersuchenden Holzes jetzt dem Typ in Stärke und ungefähr in Nuance gleich, so kam die erste Differenz nur daher, daß das Muster etwas mehr Hämatein enthielt. Bleibt die Differenz gleich, so ist das Muster besser als der Typ. Durch Vergleichsausfärbungen stellt man den Wertunterschied fest. Ist das Muster schwächer als der Typ, so enthält das zu untersuchende Holz weniger Farbstoff.

Der Extraktfabrikant macht selten diese Wertbestimmung, da er nur auf Abladung kauft und feststellen muß, ob ihm die gewünschte Qualität geliefert wurde. Es kommt aber öfter vor, daß Hölzer aus dem gleichen Verschiffungshafen Schwankungen von 4–6% zeigen; diese sind dann nicht zu beanstanden.

Die Untersuchung und Wertbestimmung eines Blauholzextraktes ist schon schwieriger. Hier stellen sich z. B. folgende Fragen: ist der Extrakt abgeklärt oder unabgeklärt, rein oder coupiert, oxydiert und in welchem Grade. Man muß immer von einem bestimmten Typ ausgehen, dessen Zusammensetzung man genau kennt. Eine kleine Voruntersuchung zeigt schon ungefähr, mit was für einem Typ man vergleichen muß.

Unoxydierte Blauholzextrakte.

Ist der Extrakt bei 36° B \acute{e} . dünnflüssig, so ist er ziemlich sicher aus geringem Holz hergestellt oder mit Melasse coupiert. Ist er dick und zähflüssig oder erscheinen sogar beim 28–30° B \acute{e} . starken Extrakt feine Hämatoxylinnadeln, so weiß man, daß man einen guten Blauholzextrakt in Händen hat. Beim oxydierten flüssigen Extrakt sieht man meistens die Hämateinkristalle. Ist der Extrakt fest und beim Lösen etwas harzig, ohne Krystalle zu zeigen, so gibt man Essigsäure von 20% hinzu; beim oxydierten Extrakt erscheinen dann reichlich Hämateinkristalle. Man kann auch mit einer Ausfärbung auf Baumwolle und Kupfersulfatpassage den Oxydationsgrad rasch feststellen (ZÜBELEN, Bull. Soc. Ind. Mulhouse 68, 262).

Der unoxydierte Extrakt wird wie das unoxydierte Holz ausgefärbt und ebenso verglichen. Man nimmt gewöhnlich 5 g Extrakt 30° oder 2 g festen Extrakt auf 1 l. Ist der Extrakt rein, so läßt sich der Wert leicht feststellen, und man verfährt wie mit dem Holz. Erhält man große Differenzen, so muß man annehmen, daß der Extrakt coupiert ist. Große Nuancendifferenzen weisen meistens auf einen Gelbzusatz. Beim jetzigen Stand der Blauholzextraktindustrie ist diese Untersuchung der Extrakte sehr schwierig geworden, da selten die Nuance des zu untersuchenden Extraktes mit dem bekannten Typ übereinstimmt, und es lassen sich hier keine bestimmten Vorschriften geben. Die meist angewandte Coupage sind Melasse und Gerbstoff; bei der Feststellung dieser Zusätze hilft eine vielseitige Erfahrung am besten. Die Melasse erkennt man am Geruch des Extraktes und an seiner Dünne. V. COCHENHAUSEN (Z. angew. Ch. 17, 877) empfiehlt zur Feststellung eines Melassezusatzes, eine Aschenbestimmung zu machen, und gibt für einen reinen Extrakt, der 40% Wasser enthält, 1,2%, für Melasse 10% Asche an. Diese Zahlen stimmen nicht, da man für einen reinen Extrakt, der mit Wasser von nur 3–4 deutschen Härtegraden hergestellt ist und 45% Wasser enthält, 2% Asche findet. Andererseits hat man heute Melasse, die nur 4% Aschengehalt gibt. Ist dann ein Extrakt mit 30% dieser Melasse coupiert und enthält der reine Extrakt 2% Asche, so ergibt sich für 70% Blauholzextrakt und 30% Melasse nur ca. 2,6% Aschengehalt. Diese Differenz ist so klein, daß, wenn der Extraktfabrikant etwas kalkhaltigeres Wasser verwendet, die Aschenzahl 2,6% bedeutend höher ausfällt und man einen falschen Schluß ziehen könnte. Der Melassezusatz kann besser nachgewiesen werden, wenn man das Hämatoxylin und Hämatein mit Eisenoxydhydrat behandelt, das auch noch die Gerbstoffe fällt. Wenn die Gerbstoffe auch gefällt wurden, so sollen in einem normalen Extrakt nicht mehr als 2–2,5% nicht ausfällbare Stoffe enthalten sein. Bei Melassezusatz sind diese Zahlen noch höher, andere Zusätze können aber diese Zahlen auch erhöhen, hauptsächlich wenn man oxydierte Extrakte hat. Man sollte dann den Zuckergehalt mit FEHLINGScher Lösung nach Inversion ungefähr feststellen, indem man die Zuckerreaktion, die man mit einem reinen Extrakt erhalten kann, berücksichtigt. Eine genaue Methode für den Melassenachweis läßt sich nicht geben. Ein Gerbstoffzusatz ist noch schwieriger zu bestimmen und braucht ziemliche Erfahrungen. Auf Wolle wirkt der Gerbstoffzusatz wie eine Fälschung, auf Baumwolle hat ein Gerbstoffzusatz eher Berechtigung, doch auch hier werden die erhaltenen Nuancen leerer und grauer als mit reinem Blauholzextrakt. Eine Ausfärbung auf Baumwolle zeigt diese Zusätze ziemlich deutlich.

HOZEAU (Dingler 190, 242) gibt ein Verfahren zur Feststellung des Gerbstoffgehaltes, wie folgt, wobei er hauptsächlich Kastanienextrakt in Betracht zieht. Der Blauholzextrakt wird bei 105–110° getrocknet; er zieht dann 1 g dieses Extraktes mit Äther aus und bestimmt das Gewicht der gelösten Stoffe, der ungelöste Teil wird mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Gewicht des aufgelösten Stoffes ebenfalls bestimmt. Ein Vergleich dieser Gewichte mit denen eines unverfälschten Extraktes soll zeigen, ob eine Verfälschung stattgefunden hat; z. B. gaben:

	in Äther lösliche Stoffe	in Alkohol lösliche Stoffe	Total
Echter Extrakt	87,1	14,3	101,4
Verdächtiger Extrakt	76,9	19,5	96,4

HOZEAU macht dann noch mit den in Äther und Alkohol löslichen Stoffen Ausfärbungen. Ist der Extrakt mit Gerbstoffen verfälscht, so sollen die in Äther löslichen Teile gleiche Färbungen geben, während die in Alkohol löslichen Teile der zu vergleichenden Extrakte verschiedene Resultate liefern. Mit dieser Methode geht ja ein Teil der Gerbstoffe in die alkoholische Lösung (aber auch etwas in die Ätherlösung); enthält der zu untersuchende Extrakt einige Prozent Hämatein mehr als der Typ, so geht dieses auch in die alkoholische Lösung und kann dann beim Färben Ursache einer anderen Beurteilung sein. Der coupierte Extrakt würde dann sogar stärker färben als der Typ. Diese Methode kann daher nicht mit Sicherheit angewandt werden. V. COCHENHAUSEN gibt zum Nachweis von Gerbsäure folgende Reaktion mit Schwefelammonium an: Man setzt einer Lösung von 5 g Extrakt-Trockensubstanz im Liter Wasser $\frac{2}{3}$ des Volumens an gelbem Schwefelammonium hinzu; es fällt bei reinem Extrakt unter Dunkelfärbung der Lösung ein schwacher brauner, flockiger Niederschlag aus, bei gerbstoffhaltigen Extrakten sofort unter Hellfärbung ein dicker, milchiger, hellgrauer Niederschlag aus. Bei Lösungen von 1:1000 ist die Reaktion noch deutlicher. Ist der Extrakt nicht alkalisch, so kann man einen Gerbstoffgehalt durch Zusatz von 1% Gelatine-

lösung feststellen. Man setzt einer 1–2%igen Blauholzlösung 10 ccm Gelatinelösung (v. COCHENHAUSEN, *Z. angew. Ch.* 1904, 880) zu. Im reinen Extrakt bildet sich ein rotvioletter Niederschlag, in dem mit Gerbstoff versetzten Extrakt ein reichlicher gelber Niederschlag. Der Farbumschlag kommt daher, weil die Gerbstofflösung sauer wirkt (J. ZÜBELEN). Zur Untersuchung von Blauholz wurden noch kolorimetrische Methoden empfohlen von MAFFAT (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse* 61, 450) und AGLOT (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse* 62, 250), diese sind aber nicht anwendbar.

Es wurde auch eine quantitative Methode empfohlen: das Hämatöxylin sollte zuerst bei Gegenwart von Ammoniak oxydiert werden und dann das Gesamthämäte in mit Tonerdehydrat gefällt, getrocknet und gewogen werden. Diese Methode ist auch nicht brauchbar, da die Gerbstoffe ebenfalls gefällt werden.

Die Verfälschung des Blauholzextraktes ist für die Extraktfabrikanten immer etwas Unangenehmes, da aber viele Färber nur billige Extrakte kaufen, sind die Fabrikanten meistens gezwungen, zu diesem Mittel zu greifen. In letzter Zeit zeigte sich immerhin ein Umschwung, und viele Färber verlangen heute nur noch reine Blauholzextrakte, die sich doch wesentlich billiger stellen als die verfälschten. Man trifft auf dem Markt Blauholzextrakte fest, die z. B. zu 70 M. pro 100 kg verkauft werden, während ein guter Extrakt am gleichen Ort nicht unter 110–115 M. abgegeben werden kann. MAFFAT (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse* 61, 428) gibt für französische Extraktfabriken Coupage an von 25–56% Melasse und für Kastanienextrakt 5–50%.

Hat ein Gelbzusatz zum Blauholzextrakt stattgefunden, so beeinflußt dieser die Färbungen sehr stark, hauptsächlich bei dunklen Färbungen, die vorteilhafter erscheinen. Färbt man hell aus und hat ein Gelbzusatz stattgefunden, so werden die Färbungen grau. Vergleichstypen sollen hier aus helfen. Die Nuancendifferenzen in den Ausfärbungen, die ja oft von einem Blauholzextrakt zum andern festzustellen sind, verursachen auch viele Schwierigkeiten bei der Untersuchung. Man kann sagen, daß nur derjenige, der über große Erfahrungen auf diesem Gebiet verfügt, einigermaßen genaue Schlüsse ziehen kann.

Eine gute Methode für die Wertbestimmung eines Extraktes ist folgende: Man oxydiert ca. 100 g Blauholzextrakt 30° von Typ und Muster unter ganz gleichen Bedingungen mit genügend Kaliumbichromat (8–10%), reduziert mit Natriumbisulfit und druckt auf Baumwollstoff, dämpft und wäscht. Kleine Differenzen von 3–5% im Farbstoffgehalt kommen mit dieser Methode auffallend gut zum Vorschein (J. ZÜBELEN).

Wasserbestimmung. Der Extrakt wird bei 105–108° getrocknet. Blauholzextrakt in Kuchen enthält gewöhnlich 14–16%, granulierter Extrakt 4–6% Wasser.

Untersuchung der oxydierten Hölzer und Extrakte.

Das oxydierte Blauholz wird, wie schon angegeben, extrahiert, oder man löst 2 g Blauholzextrakt fest oder die entsprechende Menge eines flüssigen und stellt auf 1 l mit destilliertem Wasser ein. Zum Vergleich soll man möglichst Typen von bekannter Oxydation haben.

Färbt man auf mit Chromoxyd gebeizte Wolle, so erhält man hauptsächlich die Hämateinfärbung. Die Ausfärbung auf Wolle, die Chromsäure und Chromoxyd enthält, gibt den Gehalt an Hämatöxylin und Hämatein. Verwendet man Wolle, die nur Chromsäure enthält, oder noch mit Kupfersulfat gebeizt ist, so kann man bei hochoxydiertem Extrakte eine Überoxydation des Hämateins auf der Faser erhalten. Die Ausfärbungen auf Baumwolle geben auch deutliche Resultate. Da die oxydierten Extrakte oft leicht alkalisch sind, gibt man dem Färbebad etwas Essigsäure zu, bis dieses ganz schwach sauer ist. Die Verfälschungen des oxydierten Extraktes sind schwieriger nachzuweisen als die des unoxydierten; bei nicht genügender Erfahrung müssen mehrere vergleichende Färbungen gemacht werden. Zur Feststellung des Verhältnisses zwischen Hämatöxylin und Hämatein extrahiert REINHARDT (*Deutsch. Ind. Z.* 1881, 252) 2–5 g getrockneten Extrakt am Rückflußkühler mit Alkohol, destilliert den Alkohol ab und behandelt den Rückstand mit Äther.

Der im Äther lösliche Teil besteht meistens aus Hämatöxylin; der in Alkohol lösliche aus Hämatein; sind Beimischungen, wie Gerbstoffe, enthalten, so geht von diesen auch etwas in Lösung und das Resultat stimmt nicht mehr; dasselbe ist der Fall, wenn der Extrakt Coupage oder Mineralsalze von der Fabrikation her enthält.

Eine Untersuchungsmethode für oxydierte Extrakte haben die WEST IND. CHEM. WORKS, Jamaica, herausgegeben, diese Methode beruht auf dem Prinzip der vollständigen Oxydation des Hämatöxylins mit Natriumnitrit im Färbebad und Ausfärben mit Wolle, deren Beize nicht oder nur leicht oxydierend wirkt. Durch eine Vorprüfung stellt man ungefähr den Oxydationsgrad des Extraktes fest und färbt dann, wie folgt, gegen einen bekannten Typ aus.

Stimmt die Färbung des zu untersuchenden Musters mit der Färbung des Types, so war die verwendete Menge Natriumnitrit richtig. Ist der zu untersuchende Extrakt mehr oder weniger oxydiert als der Typ, so berechnet man die nötige Nitritmenge und macht unter Zusatz dieses Nitrits eine zweite Färbung.

Man stellt sich folgende Lösungen her:

2 g Blauholzextrakt trocken in 1000 ccm dest. Wasser,	
10 ccm Eisessig	1000 " " "
4 g NaNO_2	1000 " " "

und färbt dann aus z. B. mit

I.	50 ccm	Blauholzlösung	Typ T,	2,6 ccm	Essigsäurelösung,	1,25 ccm	Nitritlösung,
II.	60 "	"	" "	2,7 "	"	1,5 "	"
III.	80 "	"	" "	2 "	"	0 "	"
IV.	60 "	"	Muster M	2,7 "	"	1,5 "	"
V.	80 "	"	" "	2 "	"	0 "	"
VI.	96 "	"	" "	2 "	"	0 "	"

Man vergleicht die Hämatoxylin + Hämatein-Färbungen 1, 2, 4 und die Hämateinfärbungen 3, 5, 6.

Wenn Nr. 2 10% stärker ist als 4,
" 6 4% " " " 3,

so entsprechen sich für Hämatoxylin + Hämatein: 60 T. – 66 M,
" 80 " 92 " .

Wäre das Muster M gleich stark oxydiert wie der Typ, so hätte es auch den gleichen Hämatein-gehalt wie der Typ:

$$\begin{matrix} 60 : 66 \\ 80 : 88; \end{matrix}$$

es sind aber 92 ccm M erforderlich, um die Farbtiefe von 80 ccm zu erhalten. Das Muster M ist also weniger oxydiert, und dies im Verhältnis von

$$\frac{88}{100} = \frac{92}{x}; x = 104,5.$$

Das Muster ist also 4,5% weniger oxydiert als Typ. Ist z. B. Typ 60% oxydiert, so ist

$$M = \frac{90 \times 100}{104,5} = 57,4\%.$$

Um Typ von 60% auf 100% zu oxydieren, braucht man 1,5 ccm Nitritlösung.
Um Muster M von 57,4% auf 100% zu oxydieren, braucht man

$$\frac{60}{1,5} = \frac{57,4}{x}; x = 1,6 \text{ ccm}.$$

Man kann dann noch eine Kontrollfärbung machen mit diesem Quantum Nitrit.

Total 1)	60	Blauholz	Typ	2,5 ccm	Essigsäurelösung,	1,5 ccm	Nitritlösung,
Hämatein 2)	80	"	"	2 "	"	0 "	"
Total 3)	66	"	M	2,8 "	"	1,6 "	"
Hämatein 4)	92	"	"	2 "	"	0 "	"

1 soll gleich 3,
2 " " 4 sein.

Über die Anwendung des Blauholzes und der Blauholzextrakte s. Blauholzfärberei.

Statistik. Der genaue Verbrauch an Blauholz läßt sich nicht feststellen, da von vielen kleineren Importhäfen keine Zahlen zu erhalten sind.

Folgende Zahlen sollen ein Bild geben für den Verbrauch von Blauholz in den letzten 50 Jahren. Für Blauholzextrakte sind die Detailpreise nicht maßgebend, da diese nach den Coupagen sehr verschieden sind, heute zahlt man cif Hamburg für Ia reinen trockenen Blauholzextrakt mit ca. 4–5% Wassergehalt 100–105 M. per 100 kg.

Importzahlen für Hamburg.

J a h r	B l a u h o l z		B l a u h o l z e x t r a k t	
	tons	M.	tons	M.
1863	10 816	1 301 850	1 248	827 175
1864	10 846	1 243 620	1 347	837 870
1865	12 267	1 512 270	707	486 360
1866	10 958	1 402 830	728	543 315
1867	15 598	1 655 340	1 411	1 066 605
1868	15 084	2 023 560	1 177	844 245
1869	17 541	2 698 275	2 136	1 764 585
1870	15 876	2 068 350	1 975	1 377 120
1871	24 475	3 233 640	2 118	1 639 530
1872	21 447	3 101 580	2 459	1 986 225
1873	8 735	1 252 730	2 308	1 613 220
1874	16 457	2 171 410	2 139	1 650 550
1875	21 700	3 560 030	3 317	3 090 290
1876	22 388	3 493 570	3 388	3 116 500
1877	24 745	3 670 080	3 708	3 281 230
1878	18 371	2 529 370	4 076	3 478 030

J a h r	B l a u h o l z		B l a u h o l z e x t r a k t	
	tons	M.	tons	M.
1879	23 119	3 359 810	4 894	4 177 430
1880	26 088	3 824 680	3 833	3 241 840
1881	26 284	3 612 830	4 489	3 771 380
1882	24 088	3 404 100	5 186	4 211 220
1883	28 934	3 867 340	4 037	3 248 960
1884	29 963	4 033 530	4 350	3 421 250
1885	36 930	4 654 150	4 124	3 062 380
1886	33 631	4 202 800	4 487	3 356 580
1887	28 340	3 579 180	4 496	3 317 520
1888	34 421	5 105 710	3 650	3 186 290
1889	33 749	5 498 100	3 594	3 293 250
1890	33 025	5 213 880	3 350	2 956 420
1891	31 300	4 352 960	3 632	3 143 970
1892	25 372	3 615 350	3 722	3 146 240
1893	31 496	5 077 180	3 926	3 424 440
1894	32 538	5 098 770	4 409	3 700 460
1895	30 881	4 671 560	4 509	3 729 990
1896	33 511	4 933 600	4 750	3 895 990
1897	26 290	3 067 570	3 848	3 112 290
1898	23 410	2 719 840	3 216	2 556 670
1899	22 840	2 729 400	3 251	2 598 800
1900	31 814	3 802 150	3 129	2 483 890
1901	17 733	1 802 560	2 613	1 979 610
1902	18 690	2 125 590	3 389	2 379 410
1903	25 409	2 719 340	2 224	1 688 680
1904	18 625	1 827 910	2 088	1 395 850
1905	10 813	985 370	2 950	2 037 110
1906	17 734	1 802 570	2 107	1 529 830
1907	18 182	1 892 700	1 525	1 142 740
1908	10 705	1 018 860	1 387	1 128 100
1909	4 673	432 460	1 659	1 256 810
1910	8 203	818 920	1 885	1 457 280
1911	6 753	634 640	1 784	1 288 520
1912	6 412	653 890	2 084	1 684 620

Die höchsten und niedrigsten Preise waren folgende:

Für Campechehölzer.		Für Haitihölzer:	
1862	M 10,50/9,— per 50 kg	M. 7,—/5,60 per 50 kg	
1870	" 10,50/9,55 " 50 "	" 5,60/4,70 " 50 "	
1880	" 11,50/7,50 " 50 "	" 6,40/6,— " 50 "	
1890	" 13,—/8,— " 50 "	" 6,85/5,90 " 50 "	
1900	" 9,—/6,75 " 50 "	" 5,50/4,50 " 50 "	
1910	" 7,50/6,— " 50 "	" 5,25/4,75 " 50 "	

In den Jahren 1860–1875 war der Import an Haitihölzern größer als der von Zentralamerika; 1885–1895 mit kleinen Schwankungen waren die Importzahlen ungefähr gleich. Von 1895 an überwiegen wieder die zentralamerikanischen Hölzer.

Importzahlen für Havre.

Jahr	tons	Jahr	tons
1881	73 119	1897	61 995
1882	67 393	1898	45 970
1883	52 599	1899	64 500
1884	55 636	1900	60 465
1885	55 813	1901	43 935
1886	59 808	1902	45 815
1887	57 425	1903	52 787
1888	67 023	1904	45 515
1889	51 800	1905	33 143
1890	70 985	1906	41 723
1891	54 425	1907	39 725
1892	57 365	1908	31 579
1893	64 025	1909	29 128
1894	64 110	1910	39 187
1895	63 105	1911	28 072
1896	80 515		

Havre importiert 80–90% Haitihölzer und 10–20% zentralamerikanische Hölzer, nur in den Jahren 1893–1898 stieg der Prozentsatz an letzteren plötzlich auf ca. 30–35%. Im Jahre 1899 war er wieder auf 15% reduziert.

Die Preise stellen sich ungefähr gleich wie für Hamburg.

1910 M. 7,75 für Zentralamerika, per 50 kg
1910 „ 5,85 „ Haitihölzer.

Importzahlen für die Vereinigten Staaten von Amerika.

Jahr	tons	\$	Jahr	tons	\$
1892	60 297	1 233 592	1903	51 008	748 550
1893	56 415	1 218 874	1904	48 491	663 572
1894	53 705	1 313 376	1905	35 514	444 824
1895	60 731	1 487 291	1906	37 313	496 551
1896	65 755	1 516 865	1907	38 230	478 636
1897	33 362	741 455	1908	21 594	244 460
1898	46 596	611 010	1909	17 874	166 371
1899	37 375	546 274	1910	32 368	368 448
1900	48 188	628 464	1911	35 740	424 123
1901	54 793	864 986	1912	39 571	476 983
1902	52 657	774 380			

Importzahlen für Liverpool.

Jahr	tons		Jahr	tons	
1898	44 942	£ 3,15 to £ 8,— per t	1905	16 625	£ 3,7/6 to £ 8,— per t
1899	35 182	„ 4,5 „ „ 8,5 „ „	1906	19 057	„ 4 „ „ 8,15 „ „
1900	24 056	„ 4 „ „ 9,— „ „	1907	22 410	
1901	31 655		1908	18 755	„ 2,17/6 „ „ 6,— „ „
1902	34 686	„ 3,16/3 „ „ 8,— „ „	1909	7 599	„ 3,12/6 „ „ 6,10 „ „
1903	30 363	„ 3,12/6 „ „ 8,— „ „	1910	9 746	„ 4 „ „ 7,10 „ „
1904	26 791	„ 2,17/6 „ „ 7,15 „ „			

Der große Rückgang für England rührt außer von dem Minderverbrauch noch vom Import fertiger trockner Extrakte her.

Importzahlen für Rotterdam.

Jahr	tons
1907	820
1908	1 800
1909	1 821
1910	2 312
1911	2 353

Für Rußland, Belgien, Italien und Österreich sind statistische Angaben nicht erhältlich. Außerdem kommt auch noch in Frage der Verbrauch für die Extraktion auf dem Platze selbst. Aber auch diese Zahl war nicht erhältlich.

Rechnet man die bekannten Importzahlen zusammen, dazu schätzungsweise den Import von Rußland, Belgien, Italien und Österreich, sowie das Blauholz, das in Jamaica extrahiert wird, dessen Produktion man ungefähr am europäischen Import an trockenem Blauholzextrakt berechnen kann, so ergibt sich, daß jetzt noch ungefähr 175 000–180 000 t Blauholz verbraucht werden. Der Rückgang am Import für Havre deckt sich mit der Mehrproduktion von Jamaica.

Zübelen.

Blauholzfärberei. Trotz der großartigen Entwicklung der Industrie der künstlichen Farbstoffe, durch welche eine Reihe von Naturprodukten durch gleichwertige synthetische Produkte verdrängt worden, wie Krapp und Indigo, oder Surrogate aus anderen Farbstoffklassen erfolgreich eingeführt worden sind, ist das Blauholz bis jetzt durch keinen künstlichen Farbstoff vollkommen zu ersetzen. Auf gewissen Verwendungsgebieten steht es noch unerreicht da, wie im Kattundruck und in der Seidenfärberei; für andere Zwecke wird es allerdings durch Teerfarbstoffe hart bedrängt und ist auch von diesen teilweise verdrängt worden.

Immerhin ist seine Verwendung trotz aller Bemühungen der Farbenchemiker jetzt noch eine erhebliche, und der Verbrauch von Blauholz und Blauholzextrakten beträgt jährlich noch viele Millionen. Daß es der Farbenchemie einst gelingen wird, den Blauholzfarbstoff synthetisch zu einem Preis herzustellen, bei dem das Kunstprodukt mit dem Naturprodukt in Wettbewerb treten könnte, erscheint wohl ausgeschlossen. Dagegen ist es nicht unmöglich, daß, insbesondere durch die Synthese

neuer und billiger schwarzer Azofarbstoffe, der Blauholzverbrauch nach und nach doch zurückgehen wird, und daß schließlich auch dieser Farbstoff das Los anderer Naturstoffe: der Cochenille, des Wau u. s. w. teilen wird, deren Verwendung jetzt nur noch eine untergeordnete ist.

Immerhin ist dieser Augenblick noch lange nicht gekommen, und infolge der Billigkeit, der Ausgiebigkeit des Farbstoffes und der Schönheit des erzeugten Schwarz erfreut sich das Blauholz heute noch ausgedehnter Verwendung. Es mag dieser Erfolg auch dadurch bedingt sein, daß durch die Extraktfabriken selbst wesentliche Fortschritte in der Fabrikation der Extrakte (s. Blauholz) erzielt worden sind. An Stelle des geschnittenen Holzes, dessen Verwendung in den letzten Jahren zurückgeht, benutzt man hauptsächlich Extrakte, die in ihrer Zusammensetzung dem Färbverfahren des Färbers möglichst angepaßt sind. Beim Färben mit stark oxydierenden Beizen sollen unoxydierte Blauholzextrakte, für mittel oxydierende Beizen halb oxydierte Extrakte und für nicht oxydierende Beizen stark oxydierte Blauholzextrakte Verwendung finden.

Es ist wohl anzunehmen, daß, wenn die Blauholzextrakt-Industrie sich befließt, ihre Produkte zu verbessern, und insbesondere es sich angelegen sein läßt, dieselbe gleichmäßige Lieferung zu erzielen, die der synthetischen Fabrikation immer nachgerühmt wird, sie voraussichtlich noch längere Zeit erfolgreich dem Ansturm der künstlichen Farbstoffe wird widerstehen können.

In färberischer Hinsicht ist der Blauholzfarbstoff ein typischer Beizenfarbstoff, der auf den verschiedenen Faserarten mittels Metallbeizen fixiert wird. Mit den wichtigeren Beizen gibt er folgende Töne:

Tonerdebeizen	Graustichiges Violett
Chrombeizen	Dunkelblau bis Schwarz
Eisenbeizen	Grau bis Schwarz
Kupferbeizen	Stumpfes Grünblau
Zinnbeizen	Rötliches Violett.

Am meisten verwendet werden verschiedene Eisen-, Kupfer-, Chrom- und Tonerdesalze als Beizmittel zur Erzeugung grauer und vornehmlich schwarzer Töne. Dann dient das Blauholz vielfach auch als Abdunkelungsmittel in Verbindung mit natürlichen oder künstlichen Farbstoffen. Blauholz wird in der Färberei der drei Hauptgespinnstfasern: Baumwolle, Wolle und Seide gebraucht, dann auch in der Leder-, Stroh-, Holz- und Pelzfärberei.

1. Baumwollfärberei.

In der Baumwollfärberei wird man zu unterscheiden haben zwischen der Garnfärberei und der Stückfärberei, die nach verschiedenen Methoden arbeiten können. Man kann entweder die Ware zunächst in bekannter Weise vorbeizen, um auf der Faser das Metalloxydhydrat niederzuschlagen, und hierauf in einem passend ausgewählten Blauholzabzug oder -extrakt ausfärben, oder man kann die Faser mit Blauholzextrakt sättigen und hierauf durch Metallsalznachbehandlung die Lackbildung hervorrufen. Dieses letztere Verfahren beruht offenbar darauf, daß die Cellulose für den Blauholzfarbstoff wie für Tannin und ähnliche Körper eine gewisse adsorbierende Kraft besitzt. Für Stückware ist wohl das erste Verfahren allein in Gebrauch, während in der Garnfärberei beide Verfahren verwendet werden. Die Ausführung selbst kann sich sehr verschiedenartig gestalten, und sind daher viele Rezepte vorhanden, nach denen gearbeitet werden kann; die folgenden sollen daher nur als allgemeine Richtlinie dienen.

Eisenschwarz auf Baumwollgarn. Da das Vorbeizen mit Tannin bessere Schwarz liefert, gibt man für gute Ware zunächst ein Sumachbad. Für 25 kg Garn beträgt der Ansatz: $6\frac{1}{2}$ kg Sumachextrakt 30° Bé. auf 500 l Wasser, so daß ca. 30 bis 40% Tannin vom Fasergewicht vorhanden sind. Man geht heiß ein, zieht dreimal um und läßt über Nacht im Bade liegen. Am andern Morgen wird ausgewrungen, dann geht man, ohne zu waschen, auf ein Eisenbad, welches z. B. 10 l salpetersaures Eisen (Rostbeize) von 41° Bé. auf 500 l Wasser enthält (und bis ca. 3° Bé. stark sein kann), und zieht in der Kälte etwa $\frac{1}{2}$ Stunde um. Nun wird gründlich gewaschen, und, um das Eisen vollkommen zu fixieren, ein Kreidebad zugegeben, das man mit 2 kg Kreide in 500 l Wasser ansetzt. Die bereits mit Eisentannat vorgedunkelte Ware wird nun mit 2 kg festem Blauholzextrakt und 400 g Gelbholzextrakt 30° Bé. ausgefärbt; man geht kalt ein und steigt nach und nach zum Kochen. Hierauf kann ein Abdunkeln vorgenommen werden, indem man die Ware mit 400 g Eisenvitriol oder mit Kaliumbichromat bei 60° behandelt, wodurch ungenügend fixierter Farbstoff vollkommen unlöslich gemacht wird. Um den kupfrigen Ton des Schwarz zu beheben und die schöne veilchenblaue Blume des Blauholzschwarz zu entwickeln, andererseits, um die durch den Färbeprozess spröde und hart gewordene Faser wieder geschmeidig zu machen, wird endlich mit 2 kg Seife bei 60° geseift, dann gespült und getrocknet.

Alle vorgenannten Operationen werden in der Färbekufe vorgenommen; bei größeren Partien kann man selbstredend entsprechende Färbemaschinen gebrauchen.

Die eben gegebene Vorschrift ist zahlreicher Änderungen fähig. An Stelle von Sumach können andere gerbstoffhaltige Materialien: Galläpfel, Myrobolanen, Catechu, Kastanienextrakt u. s. w. Verwendung finden. Mit letzterem Gerbstoffe muß die Beizung in kochendem Bade erfolgen und nachträglich durch eine kochende Bichromatpassage entwickelt werden. Das auf Cachougrund erzeugte Schwarz ist walkechter als auf gewöhnlichem Tanningrund hergestelltes. Mitunter gibt man auch ein Kreidebad direkt nach dem Tanninbad, wodurch gerbsaurer Kalk auf der Faser niedergeschlagen wird; doch ist ein solches Bad bei Verwendung stark basischer Eisensalze entbehrlich. Statt Eisennitrat gebraucht man vielfach auch holzessigsäures Eisen oder bei billiger Ware einfach Eisenvitriol.

Das Ausfärben erfolgt mit 30–50% Blauholz, bzw. mit 8–10% Blauholzextrakt; der Zusatz von Gelbholz bezweckt eine Verdunkelung, um ein tieferes Schwarz zu erzielen. Die Blauschwarz werden ohne Gelbzusatz gefärbt.

Weiter kann man auch ohne vorherige Beizung mit Tannin arbeiten. In diesem Falle wird das zu färbende Garn in einem 3 – 5° Bé. starken Bade von salpetersaurem Eisen hantiert, ausgewrungen und hierauf das Eisenoxydhydrat mittels Kalkwassers oder alkalischer Salze, Phosphat u. s. w. niedergeschlagen. Das Ausfärben in Blauholz und die nachfolgenden Abdunkelungs- und Avivieroperationen werden dann wie oben ausgeführt.

Eisen-Kupferschwarz auf Baumwollgarn. Das Baumwollgarn wird mit 8–10% Blauholzextrakt fest vom Fasergewicht ca. 1 Stunde bei 70 – 80° umgezogen; man steckt nachher ein und läßt bis zum andern Morgen liegen, zieht dann wieder um und wringt aus. Hierauf geht man auf das Eisen- und Kupfersulfatbad, dessen Stärke sich nach der zu erzielenden Nuance richtet (z. B. 10% $FeSO_4$), und zieht 1 Stunde um. Dann kommt die Ware wieder während $1\frac{1}{2}$ Stunden in das mit Soda alkalisch gemachte Blauholzbad und nachher noch einmal auf die Metallbeize, zum Schluß kann noch chromiert werden. Das Verfahren dauert etwa 20 Stunden;

es geht aber der Färbeprozess rascher, wenn man oxydierte Extrakte gebraucht, denn das Hämatein gibt dann rasch den gewünschten Schwarzlack.

Man kann das Kupfer- und Eisenbad auch getrennt geben. Das, wie vorhin, mit 10% Blauholzextrakt gekochte Garn kommt auf ein kaltes Kupfersulfatbad ($2\frac{1}{2}\%$ vom Baumwollgewicht) und wird $\frac{1}{2}$ Stunde umgezogen; dann geht man auf das Blauholzbad (1 Stunde) zurück; schließlich wird mit 6% holzessigsaurem Eisen (18° Bé.) 1 Stunde kalt behandelt und gespült. Für Tiefschwarz wird mit $\frac{1}{2}$ –1% Quercitronextrakt übersetzt; für grünstichiges Schwarz kann man Gelbholzextrakt mitverwenden. Auch das folgende Verfahren wird empfohlen: Das Baumwollgarn wird in einem Bade mit 10% Blauholzextrakt und 1% Kupfervitriol gekocht, dann läßt man etwa 24 Stunden an der Luft oxydieren und befestigt hierauf die Farbe in einem Bade, welches 3% Bichromat, 4% Eisenvitriol und 4% Kupfervitriol enthält. Hierauf wird gewaschen und getrocknet.

Reines Chromschwarz wird auf Baumwolle wenig gefärbt; eher wird ein Kupferchromschwarz gebraucht.

Im Handel befand sich vor Jahren ein Direktschwarz, das folgende Zusammensetzung hatte: 850 g Blauholzextrakt 30° Bé., 315 g Kastanienextrakt 30° Bé., 50 g Gambir, 5 g Eisenchlorid 33° Bé. und 100 g Kupferchlorid 30° Bé.

Blauholzschwarz wird auf Baumwollgarn jetzt noch gefärbt infolge des schönen Tones der erhaltenen Farbe, der Billigkeit, dann auch des Gutgewichtes wegen, da das Garngewicht durch die Färbung zunimmt.

Ersetzt worden ist es einerseits durch Anilinschwarz (s. d.), u. zw. Einbadschwarz und Oxydationsschwarz (Diamantschwarz), die ihm an Schönheit kaum nachstehen, die aber verschiedene Übelstände aufweisen: das erste neigt zum Abrußen, und bei dem zweiten ist eine gewisse Faserschwächung unvermeidlich. Für Halbwollartikel und für die Buntweberei wird auch vielfach Schwefelschwarz gefärbt, welches keinerlei Faserschwächung aufweist, dagegen in Ton und Blume dem Blauholz- und Anilinschwarz weit nachsteht. Vielfach wird übrigens Blauholz zum Überfärben von hellem Anilinschwarz sowie zum Aufsatze auf Schwefelschwarz gebraucht.

Blauholzgrau kann man in ähnlicher Weise wie das Schwarz färben, nur mit geringeren Mengen Beize und Farbstoff. Oft wird einbadig gefärbt mit Ferrosulfat und Blauholzextrakt und nachher oxydiert. Doch dürfte die Bedeutung dieser Farbe ihrer geringen Echtheit wegen stark zurückgegangen sein.

Indigoersatz. Mit Zinnbeize und Blauholz kann man ein Blauholzpurpur färben, welches infolge geringer Echtheit ebenso wie die Tonerdeviolett keine Wichtigkeit besitzt. Dagegen wurden früher unter dem Namen Indigoersatz Präparate hergestellt, die als Aufsatz auf Indigo dienten und erhebliche Verwendung fanden.

Ein guter Indigoersatz wurde schon 1882 von *Geigy* nach folgendem Verfahren fabriziert (vgl. auch H. GUTKNECHT, *Ch. Ztg.* 1891, 979):

Blauholzextrakt wird mit Chromchlorid behandelt, dann oxydiert man mit Kaliumbichromat und erwärmt, bis sich der Chromoxydlack vollständig und glatt gelöst hat. Nachher wird noch mit etwas Kaliumchlorat nachoxydiert. Man erhält nach diesem Verfahren ein gut flüssiges Blau, dessen Rotstich man nach den angewandten Chemikalien beliebig ändern kann und das 25° Bé. stark jahrelang haltbar ist. Auf Baumwolle bei 40° allein ausgefärbt, erhält man mit 5% dieses Produktes ein sattes, rotstichiges Blau. Das Bad zieht ohne irgend einen Zusatz

vollständig aus; doch ist zu beobachten, daß Kalksalze sowie Eisen- und Metallsalze, die unlösliche Lacke ergeben, hierbei abwesend sein sollen.

Als Aufsatz auf Indigo wurde das Präparat in der Weise gebraucht, daß die mit 2–3 Indigopassagen vorgefärbte Baumwolle mit Indigoersatz übersetzt wurde, bis man eine dem Indigo ähnliche dunkle Färbung erhielt. Hierauf gibt man eine Zinnsalzpasse, dann Sumachextrakt und wieder Indigoersatz.

Durch die Einführung der direktziehenden Blau, des Indoinblau, dann insbesondere durch den erheblichen Preisrückgang des Indigos seit seiner synthetischen Fabrikation sind diese Präparate, Indigoersatz, Blaucarmin u. s. w., aus dem Handel verschwunden, dagegen scheinen noch Direktschwarz, Kaiserschwarz sowie Mischungen dieser mit verschiedenen Naturfarbstoffen als Carminfarben (Th. BÖHME, Chemnitz) eine geringe Verwendung zu finden.

Baumwollstückfärberei. Auch in der Stückfärberei ist das Blauholzschwarz immer noch im Gebrauch und für gewisse Artikel, Futterstoffe u. s. w., anscheinend schwer ersetzbar. Immerhin machen dem Blauholzschwarz zahlreiche neuere Färbemethoden erfolgreich Konkurrenz: einerseits Anilinschwarz (Einbadschwarz und Oxydationsschwarz), dann Schwefelschwarz, endlich die direktziehenden Schwarz, die für billige Futterstoffe u. dgl. mehr und mehr in Betracht kommen.

Das Blauholzschwarz ist trotzdem noch immer nicht im Aussterben begriffen; wenn dennoch sehr wenig darüber verlautet, so kommt dies auch zum Teil davon her, daß die Färbereiliteratur sich fast ausschließlich in den Händen der Farbfabriken befindet, die es aus naheliegenden Gründen nicht erwähnen.

Im folgenden sei das Färbeverfahren im Stück kurz skizziert.

Die Stücke werden breit mit folgender Eisenbeize geklotzt:

165 g	Eisenpyrolignit 14° Bé.
700 "	Wasser
60 "	Gummiwasser
60 "	Essigsäure 6° Bé.
15 "	Glycerin, dunkel
<hr/>	
1000 g.	

Mitunter erfolgt ein gewisser Zusatz von essigsaurer Tonerde, der besonders bei Ätzware das Vergrünen der Stücke beim Lagern verhindern soll.

Nach dem Klotzen wird auf der Hotflue getrocknet, im Oxydationsapparat oxydiert oder verhängt, dann degummiert und ausgefärbt. Für ein mittleres Schwarz braucht man z. B. für 40 m Satin:

1500 g	Blauholz geraspelt
250 "	Quercitronextrakt 30° Bé.
7 "	Soda
120 "	Kreide;

für Tiefschwarz entsprechend mehr.

Man färbt 1½ Stunde bei Kochhitze aus, dann wird gewaschen und getrocknet.

Bei großer Lieferung läßt sich das Verfahren in der Weise vereinfachen, daß das Degummieren mit Kalk erfolgt und das Färben in breitem Zustande auf der Breitfärbemaschine ausgeführt wird.

Das Trocknen nach dem Klotzen mit Beize kann kaum entbehrt werden oder wenigstens nur für ganz helle Schwarz in Wegfall kommen; das Trocknen auf dem Trockentambour ist nicht angängig, da leicht zweiseitige Ware entsteht.

Nach dem eben besprochenen Verfahren werden noch immer beträchtliche Mengen von Futterstoffen gefärbt, besonders für Ware, die satiniert oder lüstriert wird, da die künstlichen Schwarz bei dieser Behandlung meist zu grau werden.

Man kann zwar auch mit Columbiaschwarz (*Agfa*), Oxydiaminschwarz (*Cassella*) färben und dann der Appreturmasse etwas Blauholz und Kupfersulfat zusetzen, wodurch das Schwarz vertieft und bei der Glanzappretur nicht zu hell ausfällt.

Ein Verfahren für Glattschwarz, das dem für Garn angegebenen entspricht, ist nach LAUBER folgendes: Die Stücke werden mit Blauholzextraktlösung (10%)

heiß geklotzt und aufgerollt; man läßt über Nacht liegen und passiert am nächsten Morgen auf dem Jigger durch Schlämmkreide (2–3%). Nun gibt man ein kaltes Eisenvitriolbad (10%) ebenfalls breit $\frac{1}{2}$ Stunde und geht schließlich auf das ursprüngliche Blauholzbad, dem man $1\frac{1}{2}\%$ Soda zugesetzt hat, bei 50° eine Stunde lang wieder zurück. Nun wird gespült und getrocknet.

Wie in der Garnfärberei kann man durch Verminderung der Beizen- und Farbstoffmenge Grau erzeugen; doch dürften diese Töne, die früher viel gefärbt wurden, wohl jetzt ausschließlich mittels künstlicher Farbstoffe (Nigrisin, Methylen grau u. s. w.) erzeugt werden.

Trauerartikel. In der Druckereiindustrie wird der sog. Trauerartikel — weiße Muster auf schwarzem Grunde — jetzt größtenteils durch Reservieren von Prudhommeschwarz oder durch Ätzung von direktziehenden schwarzen Farbstoffen erzeugt. Es gehörte aber früher die Herstellung dieses Artikels durch Ausfärben von geätzter Eisenbeize mit Blauholz zu den allerwichtigsten Fabrikationen; sie soll daher aus historischen Gründen hier kurz besprochen werden.

Die gebleichten Stücke werden mit folgender Beize geklotzt:

Schwarzbeize:

13 l holzessigsäures Eisen, 14° Bé.	1600 g Salmiaksalz
13 „ essigsäure Tonerde 16°	1 l Glycerin
20 „ Wasser	1 „ Leigummiwasser 1000/1000
$1\frac{1}{2}$ „ Essigsäure	

dann auf der Hotflue getrocknet und mit dem Ätzweiß bedruckt.

Ätzweiß

10 l Citronensaft	8 l Wasser
10 kg gebrannte Stärke	45 g Alkaliblau (als Blende).
12 „ Citronensäure	

Man passiert nun bei 80° durch den Mather-Platt, dann wird degummiert und in der Färbekufe ausgefärbt. Pro Stück à 40 m nimmt man:

Färbeansatz:

2500 kg Blauholz	50 g Kreide
450 g Sumach	7 „ Soda
100 „ Quercitronenextrakt, 30° Bé.	200 „ Leim

und färbt $1\frac{1}{2}$ Stunde bei Kochhitze aus. Bei dünner Ware kann Blauholz aus leicht ersichtlichen Gründen nicht verwendet werden, da sich das Holz in den Maschen des Gewebes festsetzen würde; für Jaconas nimmt man daher 400 g Blauholzextrakt 30° pro 40 m Stoff.

Nach dem Färben wird mit warmem Wasser gespült, auf der Waschmaschine gewaschen, dann für 10 Stück in der Haspelkufe mit 200 g Soda $\frac{1}{2}$ Stunde bei $40-50^{\circ}$ behandelt, nochmals gewaschen und getrocknet. Nun folgt ein ziemlich starkes Trockenchlor, hierauf eine warme Soda- oder Seifenpassage, Waschen, Trocknen und erneutes Chloren.

Die erhaltene Ware ist sehr schön, aber das Verfahren gegenüber dem einfachen reservierten Anilinschwarzartikel derartig umständlich, daß es diesem mit wenigen Ausnahmen weichen mußte.

Baumwolldruckerei. Eine Verwendung des Blauholzes in der Druckerei wurde eben erwähnt: es ist dies die Herstellung des sog. Trauerartikels. Natürlich kann man durch direkten Aufdruck der Beize, nachheriges Degummieren und Ausfärben mit Blauholz ebenfalls schwarze Böden erzeugen; doch besitzt diese Fabrikation ebenso wie der Trauerartikel jetzt nur noch untergeordnete Bedeutung, da der Anilinschwarzartikel eine viel raschere Ausführung gestattet. Der meist unvermeidliche Angriff durch die Anilinschwarzdruckfarbe kann durch entsprechende Zusammensetzung der Druckfarbe bedeutend verringert werden; für feine Stoffe kann man das fast ohne Mineralsäure zu entwickelnde Diphenylschwarz gebrauchen.

Die Ausführung erfolgt sonst, wie oben für den Ätzartikel angegeben; die verdickte Beize (holzessigsäures Eisen und Tonerdeacetat) wird aufgedruckt, dann wird oxydiert, degummiert und ausgefärbt. Die Reinigungsoperationen für das Weiß sind dann ähnlich wie für den Trauerartikel.

Blauholzdampfschwarz. Es gibt jedoch Fälle, in denen das Anilinschwarz nicht angewandt werden kann und das Blauholzschwarz als neutrales Dampfschwarz an seine Stelle tritt, namentlich in denjenigen Fällen, wo das Anilinschwarz infolge seiner Acidität schädlich wirkt, wie z. B. in Kombination mit gewissen Metallbeizen und Tanninfarben, weiter beim Überdruck von säureempfindlichen Böden u. s. w. Die Zusammensetzung eines Blauholzdruckschwarzes kann natürlich verschieden sein, und dementsprechend sind zahlreiche Rezepte vorhanden. Doch handelt es sich bei dem Druckverfahren immer um das sog. Einbadverfahren, bei welchem Farbstoff und Beize zusammen in der Farbe vorkommen, aber derartig, daß eine vorzeitige Lackbildung nicht stattfinden kann, sondern diese erst beim Dämpfprozeß erfolgt.

Folgende von LAUBER stammende Vorschrift kann zur Orientierung dienen:

18 <i>kg</i> Weizenstärke	26 <i>kg</i> Blauholzextrakt, 20° <i>Bé.</i>
28 <i>l</i> Wasser	6 " Quercitronextrakt, 20° <i>Bé.</i>
12 <i>kg</i> Tragant 60/1000	2 " Glycerin
10 " Essigsäure	

kochen, dann bei 60° C einrühren:

2 <i>kg</i> Ferrocyanalkalium	2 <i>kg</i> Natriumchlorat
2 " Ferricyanalkalium	10 <i>l</i> Wasser
20 <i>l</i> Wasser	

kalt: 15 *kg* essigsaures Chrom, 20° *Bé.*

Beim Dämpfprozeß wird das Hämatoxylin durch die vereinte Wirkung des Ferri-cyanalkaliums und des Chlorats zu Hämatein oxydiert, welches dann mit dem Chrom- und Eisenoxyd (aus dem Ferrocyanalkalium) die Lackbildung eingeht. Zur Entwicklung ist 1—1½ständiges Dämpfen notwendig; vielfach wird bei der Fertigstellung noch eine Bichromatpassage zur vollen Farbentwicklung gegeben oder durch ein Kreidebad passiert. Das vorliegende Schwarz oder ähnliche Druckschwarz verlangen zur vollen Entwicklung mindestens einstündiges Dämpfen.

Will man dagegen ein Schwarz erzeugen, das sich rasch in wenigen Minuten entwickelt, wie dies z. B. für den Aufdruck auf β -Naphtholpräparation vonnöten ist, so kommen andere Gesichtspunkte in Betracht. Man muß den Vorgang der Bildung des Blauholzschwarzes in der Weise umgestalten, daß der unoxydierte Farbstoff bereits vor dem Aufdrucken mit der Beize verbunden ist, so daß auf der Faser bloß die Oxydation zu erfolgen hat, die verhältnismäßig sehr rasch vonstatten geht. Durch entsprechende Auswahl der Beizen u. s. f. hat man es in der Hand, verschiedene Präparate herzustellen, die entweder durch Mather-Plattpassage in wenigen Minuten fixiert oder durch einstündiges Dämpfen entwickelt werden müssen. Solche unter dem Namen Noir réduit, Druckschwarz, Direktschwarz, dann Blitzschwarz, Naphtholschwarz u. s. w. bekannten flüssigen Präparate bilden einen wichtigen Handelsartikel. Sie werden neuerdings auch in festem Zustande hergestellt.

Das sog. Noir réduit wurde in den Achtzigerjahren (1881 *Geigy*) eingeführt; vorher wurde Blauholzextrakt direkt zum Drucken gebraucht, u. zw. mußte die Oxydation auf dem Stoffe durch geeignete Oxydationsmittel: Prussiat, Chlorat, Salpetersäure u. s. w. stattfinden. Der Ausfall war etwas unsicher, und die Einführung des Noir réduit, das nach Art von Chromfarben mit Chromacetat gedruckt und durch einstündiges Dämpfen fixiert wird, bedeutete eine wesentliche Vereinfachung in der Anwendung. Außerdem ist der Ausfall stets gleichmäßig.

Behandelt man Blauholzextrakt 30° *Bé.* mit 6—8% igem Bichromat in wässriger oder besser essigsaurer Lösung, so bildet sich unter starker Erwärmung ein

krümeliger schwarzer Lack, der in Wasser vollkommen unlöslich ist und, wie durch Einäscherung gezeigt werden kann, stark chromhaltig ist.

Dieser Chromlack wird nun in Lösung gebracht, indem man ungefähr 20–25 % Natriumbisulfit 40° Bé. oder entsprechend mehr einer verdünnten Lösung zusetzt und einige Stunden stehen läßt.

Es bildet sich dann eine bräunlich schwarze, dicke Flüssigkeit, die auf Glas gestrichen bräunlich durchsichtig ist, stark nach schwefliger Säure riecht und das Noir réduit darstellt.

Praktisch verfährt man z. B. wie folgt:

In ein Holzfaß oder einen kupfernen Kochkessel gibt man:

100 kg Blauholzextrakt 30° Bé. ein und fügt:
6–8 „ Kalium- oder Natriumbichromat, in
25 l Wasser und
50 „ Essigsäure 7° Bé. (40%) gelöst, portionenweise hinzu; ist das ganze Bichromat eingetragen, so gießt man auf einmal: 20–25 kg Natriumbisulfit 40° Bé. zu, deckt das Faß mit einem Holzdeckel zu und läßt über Nacht stehen.

Am andern Morgen ist der Lösungsprozeß beendet, und es wird auf 200–250 kg eingestellt. Allzu großer Überschuß von Bisulfit ist zu vermeiden, da beim Drucken die Stahlrackel bekanntlich von schwefliger Säure angegriffen wird.

Im Winter empfiehlt es sich, den Blauholzextrakt leicht anzuwärmen, damit er flüssig werde, was die Bearbeitung wesentlich erleichtert. Die im Handel befindlichen Produkte sind nach diesem Verfahren hergestellt; außerdem können sie auch, je nach der Marke, mit Quercitronextrakt (4% z. B.) oder Gelbholzextrakt gestellt werden. Es können allerdings auch noch andere Zusätze gemacht werden.

Interessehalber geben wir hier eine andere Vorschrift, die von H. KOECHLIN stammt¹.

Man oxydiert:

100 l Blauholzextrakt 30° Bé. mit
10 kg Bichromat, in
50 l Essigsäure 6° Bé. (30%) gelöst; rührt eine Stunde und fügt dann:
25 kg Chromalaun
1,5 „ Oxalsäure
12,5 l Natriumbisulfit 35° Bé. und
25 „ holzessigsaures Eisen 10° Bé. hinzu.

Nun wird noch 4 Stunden bei 60° gerührt. Ausbeute: 160 l = 220 kg.

Es wird, wie ersichtlich, in diesem Falle mit 10% Bichromat oxydiert; die zugesetzte Bisulfitmenge ist wohl etwas zu gering, daher der Oxalsäurezusatz, da diese Säure bekanntlich die Lacke der Holzfarbstoffe löst.

Man druckt Noir réduit für Schwarz mit essigsaurer Stärke-Tragant-Verdickung 1:4 und koupiert unter Zusatz von etwas Chromacetat und ev. geringen Mengen Kreuzbeerenextrakt und dämpft 1–1½ Stunden. Nach dem Dämpfen wird chromiert oder durch Kreide gezogen.

Die größte Verwendung dürfte für Schwarzböden in mehrfarbigen Mustern sein, da für einfarbige Schwarz eher Anilindampfschwarz oder mit Blauholz auf Eisenbeize gefärbtes Schwarz zur Anwendung kommen. Doch ist sein Gebrauch für diese Artikel z. B. bei Rohware nicht ausgeschlossen.

Eine weitere Anwendung von Noir réduit im Kattundruck ist die Herstellung dunkelblauer Böden. Durch Zusatz von Gallaminblau (*Bayer, Geigy*) und entsprechende Verdünnung mit Verdickung können solche sehr leicht erzeugt werden. Im Handel befinden sich übrigens eine Reihe von Farbstoffmischungen: Blau VVS, Chromindin u. s. w., die aus Noir réduit und Gallaminblau bestehen dürften.

Dagegen sind in dem Madrasblau (FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET DE MULHOUSE) und dem analogen Modernblau und ähnlichen Präparaten, die früher ausgedehnte Verwendung fanden, Blauholz mit Prune und Delphinblau (*Sandoz*) resp. Brillantalizarinblau (*Bayer*) enthalten.

¹ KNECHT, RAWSON & LÖWENTHAL, Handbuch der Färberei, I, 589 (1900).

Mit Hilfe dieser verschiedenen Produkte lassen sich dunkelblaue Böden von bescheidener Echtheit erzielen, die zwar der Seife widerstehen, aber beim Seifen unter Sodazusatz grau und unansehnlich werden.

Für echtere Ware muß man entweder auf Druckinduline (Acetinblau, *BASF*), Lävulinblau (*M. L. B.*), Indulin GBB (*Geigy*) u. s. w., die mit Tannin fixiert werden, greifen oder dann das sehr echte Alizarinblau auf Chrombeize verwenden. Übrigens muß man bei diesem letzteren Produkt für dunkle Böden etwas Blauholz zusetzen.

Außer dem oben besprochenen *Noir réduit*, das zu seiner Entwicklung eines längeren Dämpfens benötigt, gibt es ferner besondere Präparate, die durch sehr kurzes Dämpfen oder bereits durch Trocknen auf der Faser genügend fixiert werden können. Diese Produkte, die man gewissermaßen als Schnellschwarz bezeichnen kann, sind z. B. wichtig für den Naphtholartikel. Sie enthalten alle Eisen, meist als Eisenvitriol, und sind daran zu erkennen, daß sie, auf eine Glasscheibe gebracht, nicht die braune Farbe der mit Bichromat erzeugten Schwarz zeigen, sondern eine graue Farbe, die durch Oxydation nachdunkelt.

Als Vorschrift sei z. B. folgende angeführt (*Bull. Soc. Ind. Mulh. 1905, 49*):

45	kg	Blauholzextrakt	30°	Bé.
23	„	Essigsäure	6°	Bé.
15	„	Kaliumsulfid	45°	
27	„	Eisenvitriol		
<hr/>				
110	kg			

Man erhitzt vorsichtig zusammen, bis das Eisensulfat gelöst ist. Zweckmäßiger erscheint uns ein Produkt, in dem statt Kaliumsulfid Natriumbisulfid genommen wird, der Eisenvitriol kann dann auf die Hälfte verringert und der Restbestandteil durch Chromacetat ersetzt werden.

Man gelangt dann zu folgendem Rezept:

45	kg	Blauholzextrakt	30°	Bé.
5	„	Wasser		
15	„	Essigsäure	6°	Bé.
15	„	Chromacetat	21°	Bé.
11,5	„	Eisenvitriol		
18,5	„	Natriumbisulfid	30°	Bé.
<hr/>				
110	kg			

Es genügt, das entstehende Schwarz 1:2 mit essigsaurer Stärke-Tragant-Verdickung zu verschneiden, auf den naphtholpräparierten Stoff aufzudrucken und zu trocknen.

Passiert man hierauf durch die Diazolösung, so findet man, daß das Schwarz genügend fixiert ist. Interessant ist hierbei die Beobachtung, daß, je mehr salpetrige Säure im Diazobad überschüssig vorhanden ist, umso intensiver das Schwarz wird.

Man kann zwar auch Schwarz auf Naphtholgrund so erzeugen, daß man ein entsprechend zusammengesetztes Blauholzschwarz anwendet.

Man kocht z. B. zusammen:

6	kg	Weizenstärke		
4	„	geröstete Stärke		
25	l	Essigsäure	6°	Bé.
25	„	holzessigsäures Eisen	25°	Bé.
25	„	Blauholzextrakt	30°	Bé.
<hr/>				
3	kg	Salpetersäure	30°	Bé.

und fügt nach dem Erkalten hinzu

3 kg Salpetersäure 30° Bé.

Zur Entwicklung des Schwarz gibt man in diesem Falle zum Diazobad vor dem Gebrauch 5–10 g Natriumbichromat pro l zu. Durch die Oxydation wird das Schwarz entwickelt.

In neuerer Zeit werden auch Diazoschwarz gebraucht; doch sind die Direktschwarz infolge ihrer Billigkeit und der Einfachheit ihrer Anwendung noch immer stark im Gebrauch.

Dann haben auch die Diazoschwarz bekanntlich den Übelstand, daß sie als Druckfarbe wenig haltbar, und außerdem, daß sie ziemlich chlorunecht sind.

Wie vorhin schon erwähnt wurde, werden Blauholzpräparate, die hauptsächlich aus Blauholz und Eisensalzen bestehen, ohne zu dämpfen durch Natriumnitrit-

passage entwickelt, also auch im Diazobad des Paranitranilins beim Schwarz-Rot-artikel.

Nach *Kalle* (F. P. 282383) kann Blauholzextrakt, mit Eisenvitriol mit oder ohne Säure aufgedruckt, mittels Nitrits zu Schwarz entwickelt werden. Das erwähnte Gemisch fand sich als Schwarzsatz O (*Kalle*) kurze Zeit im Handel.

Graue Töne dürften auf dem Druckwege mit Noir réduit bzw. Blauholz kaum noch erzeugt werden, da sie wenig schön und unecht sind. Für echte Ware nimmt man hier Alizarinschwarz auf Chrombeize.

Außerdem dient das Blauholz noch zum Abtönen verschiedener Natur- und künstlicher Beizenfarbstoffe; doch dürfte auch hier vielfach die Verwendung echterer künstlicher Farbstoffe empfehlenswert sein.

Im Anhang sei kurz des sog. Isohämateins (ALPH. HUILLARD & CIE., Suresnes) gedacht, das ebenfalls ein Blauholzpräparat darstellt, aber zur Erzeugung brauner Töne dient (L. D'ANDIRAN, Bull. Soc. Ind. Mulh. 1905; 385).

Man behandelt Hämatein, das aus Blauholz isoliert wurde, mit *konz.* Schwefelsäure, wobei es angeblich in ein Sulfat des Isohämateins umgewandelt wird, das in Wasser unlöslich ist, aber durch Bisulfit löslich gemacht werden kann.

Die dunkelbraune, dicke Flüssigkeit, welche nach schwefliger Säure riecht, dient, mit Chromacetat aufgedruckt, zur Erzeugung von echten braunen Tönen, die vor den mit Alizarinfarben erzeugten den Vorteil haben, daß nebenbei ein sehr reines Weiß erhalten wird. Man coupiert das Produkt mit essigsaurer Stärke 1:8 oder 1:10, setzt Chromacetat und essigsauren Kalk zu, druckt auf und dämpft 1½–2 Stunden. Nach dem Dämpfen wird in bekannter Weise gemalt, gewaschen und geseift.

Blauholzschwarzlacke.

Mit Blauholz bzw. Blauholzextrakt lassen sich gute Schwarzlacke erzeugen, die, je nach dem Fällungsmittel, verschiedene Töne haben können. Oft setzt man auch Rußschwarz hinzu, das nach dem bekannten Verfahren von BARESWILL zunächst mit *konz.* Schwefelsäure entfettet und dann neutral gewaschen wird.

In einer Holzstande löst man z. B. 25 kg Blauholzextrakt zu 30° Bé. in ungefähr 400 l Wasser auf und füllt mit 3½ kg Natriumbichromat und 7 l essigsaurem Kalk 18° Bé., kocht und prüft auf Papier, ob die Fällung völlig beendet sei. Man filtriert nun ab, wäscht aus und stellt auf 70 kg ein.

Einen blaustichigeren Lack erhält man durch Ausfällung mit Tonerdesulfat. In einer Holzstande kocht man ungefähr ½ Stunde: 25 kg Blauholzextrakt zu 20° Bé., in 400 l Wasser gelöst, mit 5 kg Aluminiumsulfat, fügt dann 4 kg Natriumbichromat, in 50 l Wasser gelöst, hinzu, prüft, ob die Ausfällung vollständig sei, filtriert ab und stellt auf 70 kg ein.

Man hat auch Lackfällungen mit salpetersaurem Eisen und Ammoniak sowie mit Alaun, Chromat und Eisenvitriol hergestellt. Diese Schwarzlacke dienen in der Futterindustrie meist in Verbindung mit Anilinschwarzlack, wo sie mit Albumin fixiert werden. So druckt man für feine Muster die folgende Farbe auf:

5 kg Anilinschwarzlack
5 „ Blauholzschwarzlack
5 „ Blutalbumin

Die Mischung bleibt bis zur Lösung kalt stehen und wird dann 4:1 mit Tragantwasser vermischt. Für blumige Schwarz kann die Farbe durch Zusatz von Anilinviolettack z. B. im Verhältnis 1:8 geschönt werden.

Nach dem Drucken wird eine Stunde gedämpft, dann ohne Waschen appretiert.

Eine gewisse Bedeutung besitzt der Blauholzschwarzlack ferner immer noch für die Herstellung eigenartiger Futterstoffe, sog. Réversibles, das sind Stoffe, die einseitig grau bzw. gemustert, auf der andern Stoffseite glatt schwarz sind. Es darf aber die schwarze Farbe nicht durchschlagen, und dies kann auf verschiedene Weise erreicht werden, z. B. durch einseitiges Auftragen folgender Farbe (J. DÉPIERRE, *Traité de la teinture et de l'impression* V, 423):

25 kg	Blauholzschwarzlack
4 "	Glycerin
2 l	Terpentin
32 "	Wasser
40 kg	Blutalbumin.

2. Wollfärberei.

Früher wurden alle Wollschwarz auf Wolle mit Blauholz gefärbt, was jetzt noch in erheblichem Maße der Fall ist; jedoch haben die künstlichen Azofarben vielfach das Blauholz in verschiedenen Anwendungsgebieten verdrängt. Für leichtere Ware werden die sauren Azoschwarz: Naphtholschwarz, Naphthylaminschwarz, Säureschwarz u. s. w. gebraucht, die allerdings nur mäßigen Ansprüchen in der Echtheit genügen. Für echte Ware wählt man die Diamantschwarz (*Bayer*), Säure-Alizarinschwarz R, SE (*M. L. B.*), Anthracenchromschwarz (*Cassella*), Eriochromschwarz (*Geigy*) und andere Marken, die nach dem Chromentwicklungsverfahren gefärbt werden und z. B. für Herrentuche genügend echt sind. Wird ganz echte Ware verlangt, so kann das Alizarinschwarz (*BASF*) dienen (Militärtuch).

Vielfach wird auf Wollgarn Einbadschwarz gefärbt, indem man das Färbebad mit 10–15 % Blauholzextrakt, 5 % Eisenvitriol, 1–3 % Kupfervitriol und etwa $1\frac{1}{2}$ – $2\frac{1}{2}$ % Oxalsäure vom Wollgewicht zubereitet. Man kocht ca. $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden. Der Färbevorgang gestaltet sich so, daß der gebildete Blauholzlack von der Oxalsäure gelöst wird und aus dieser Lösung auf die Faser auszieht. Gleichzeitig kann man Säurefarbstoffe, insbesondere Naphtholgelb zugeben, um den Ton entsprechend zu vertiefen. Dann kann man auch Säureschwarz mit Blauholzschwarz kombinieren, und man soll ein schönes Schwarz mit 3 % Blauholzextrakt fest, 0,5 % Gelbholzextrakt fest, 2 % Naphthylaminschwarz BB (*Cassella*), 5 % Eisenvitriol, 3 % Kupfervitriol und $2\frac{1}{2}$ % Oxalsäure herstellen können. Es sind auch Kombinationen von Blauholzschwarz mit chromierten Chromotropen erzeugt worden.

Die leichte Herstellung der Einbadschwarz hat dazu geführt, daß im Handel eine Reihe von Präparaten vorkommt, die als Kaiserschwarz, Bonsors Schwarz, Direktschwarz u. s. w. bekannt sind und aus Mischungen von Blauholzextrakt trocken mit Eisen und Kupfersalzen sowie Oxalsäure bestehen (vgl. A. KOLL SOHN, *D. R. P.* 2708; BUCH und LANDAUER, *D. R. P.* 102313; ZÄNKER, *D. R. P.* 172662 u. a. m.).

Echtere Schwarz als nach dem Einbadverfahren erhält man durch das Zweibadverfahren, u. zw. wurde früher Eisenkupferschwarz gefärbt, welches jetzt meist durch das Chrom- bzw. Chromkupferschwarz verdrängt worden ist.

Das Eisenschwarz kann man entweder auf Vorbeize färben oder durch Ansieden mit dem Farbstoff und nachfolgendes Abdunkeln mit der Beize erzeugen.

Nach dem ersten Verfahren beizt man die Wolle mit 4–6 % Eisenvitriol, 2 % Kupfervitriol und 2 % Oxalsäure. Öfters gebraucht man auch den sog. Salzburger Vitriol, einen gemischten Kupfer-Eisenvitriol¹. Die gebeizte Wolle läßt man

¹ Er enthält 70 % $FeSO_4$ 7 aq. und 30 % $CuSO_4$ 7 aq.

über Nacht liegen und färbt dann kochend mit 40–50 % Blauholz bzw. der entsprechenden Menge Extrakt, bei Tiefschwarz unter Zusatz von Gelbholz aus.

Beim zweiten Verfahren wird die Wolle je nach dem zu erzielenden Tone mit 40–80 % Blauholz und 5–10 % Gelbholz 1 Stunde gekocht, dann am besten im frischen Bade mit 4–6 % Eisenvitriol und 2 % Kupfersulfat in der Kochhitze abgedunkelt.

Beide Verfahren sind zahlreicher Variationen fähig; das früher sehr geschätzte Sedanschwarz war ein Eisenschwarz auf Küpengrund.

Chromschwarz wird fast allgemein auf Vorbeize gefärbt.

Das Beizen selbst kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen, je nach dem Blauholzpräparat, das man verwendet. Für nicht oxydierende Beizen, wie mit 4 % Chromfluorid und 2 % Oxalsäure erzeugt, verwendet man hoch oxydierte Blauholzextrakte, für oxydierende Beizen dagegen, wie 3 % Bichromat und 1 % Schwefelsäure, nicht oxydierten Extrakt. Eine gute Beize stellt auch die bekannte Bichromatweinsteinbeize dar (3 % Bichromat, 2½ % Weinstein), die einen mitteloxydierten Extrakt verlangt. Das Färbeverfahren gestaltet sich so, daß die Wolle in bekannter Weise durch 1–1½ständiges Kochen gebeizt und dann ausgewaschen wird. Das Ausfärben erfolgt dann mit 50–80 % Blauholz oder zweckmäßiger mit 8–12 % Blauholzextrakt fest unter ev. Zugabe von Gelbholz, bzw. von künstlichen Farbstoffen. Das erhaltene Schwarz ist gegen mittlere Walke und Wäsche genügend echt; die Echtheit kann durch ein Nachchrombad erhöht werden. Chromschwarz vergrünt verhältnismäßig leicht, insbesondere wenn überschüssiges Chromat vorhanden ist; ein Zusatz von Alizarinrot beim Färben wirkt in dieser Hinsicht wesentlich verbessernd.

Ein vielfach gebrauchtes Schwarz ist das Chromkupferschwarz, das jetzt noch in der Wollechtsfärberei auf Kammzug im bekannten OBERMAYER-Apparat wie folgt ausgeführt wird.

Gebeizt wird in bekannter Weise mit:

2 % Natrium- oder Kaliumbichromat¹
2 % Oxalsäure
2 % Kupfersulfat.

Man kocht ungefähr 1½ Stunden, dann wird gespült und je nach dem Tone, den man erhalten will, mit mehr oder weniger Blauholzextrakt gefärbt.

Für ein Blauschwarz gebraucht man z. B.:

8–12 % Blauholzextrakt 30° Bé.
1–1½ % Gelbholzextrakt;

für ein Tiefschwarz:

16–18 % Blauholzextrakt
3–4 % Gelbholzextrakt
½ % Alizarinrot S Pulver.

Man färbt ungefähr 3–4 Stunden, spült hierauf und dunkelt nach, indem man noch mit ½ % Bichromat ½ Stunde bei 60–70° nachbehandelt; hierauf wird wieder gespült und geplättet (lissiert).

Läßt man die Wolle in der Flotte erkalten, indem man sie z. B. über Nacht darin liegen läßt, so wird die größtmögliche Tiefe erhalten. Grünschwarz färbt man endlich mit 4–5 % Blauholzextrakt und 3–4 % Gelbholzextrakt.

Zu den angeführten Vorschriften ist folgendes zu bemerken: Die Nachbehandlung mit ½ % Bichromat nach dem Färben hat den Zweck, den Farbstoff möglichst echt zu fixieren, so daß er beim nachherigen Walken nicht ausblutet, insbesondere wenn das Schwarz mit Weiß oder hellen Farben verwoben wird. Ein Überschuß

¹ Entgegen den in der Fachliteratur vorhandenen Angaben sei bemerkt, daß in der Wirkung von Kalium- und Natriumbichromat zu Beizzwecken kein Unterschied zu verzeichnen ist.

von Bichromat ist zu vermeiden, einerseits des Angreifens der Faser wegen, andererseits weil das Schwarz viel leichter vergrünt.

Der Zusatz von Alizarin beim Färben von Tiefschwarz bezweckt, die Vergrünung zurückzuhalten, da der entstehende grüne Ton des Tiefschwarz durch den rotbraunen Alizarinchromlack ausgeglichen wird. Weiter empfiehlt es sich, sehr rein gewaschene Wolle zum Färben zu gebrauchen, da in gewissen Fällen infolge ungenügender Reinheit der Wolle Ausbluten der Farbe beim Walken beobachtet wurde.

Ein nach vorliegender Methode gefärbtes Dreibadschwarz besitzt eine für die meisten Zwecke genügende Echtheit. Als Ersatz von Blauholzschwarz in der Kammzugfärberei wird vielfach Diamantschwarz (*Bayer*) gebraucht, von dem hauptsächlich die Marken PV, PVB, C und FR geeignet sind, weiter die Salicinschwarzmarken (C, AT, UT, ULT, *Kalle*), die Anthracenchromschwarzmarken (P extra, PR extra, 5B, *Cassella*), die Eriochromschwarzmarken (*Geigy*), die Säurealizarinschwarzmarken (*M. L. B.*), von denen insbesondere die SE-Marke dem Blauholz im Ton sehr nahe kommt u. a. m.

Im allgemeinen läßt sich wohl sagen, daß die mit den Kunstprodukten erzielten Färbungen dem Blauholz an Echtheit meist überlegen sind. Dagegen dürfte bis jetzt, mit Ausnahme vielleicht des Säurealizarinschwarz SE, das sich allerdings für die Kammzugfärberei wenig eignet, kein einziger Farbstoff dem Blauholz an Fülle und Blume gleichkommen.

So kommt es, daß der Kammzugfärber das Blauholz immer noch nicht vollkommen entbehren kann und in gewissen Fällen immer noch auf diesen altbewährten Farbstoff zurückgreifen muß¹. Mitunter kann er sich auch so behelfen, daß er Wolle, die mit Blauholzschwarz gefärbt ist, mit mehr oder weniger Wolle mischt, die mit einem künstlichen Schwarz gefärbt wurde. Immerhin gewinnen die Kunstprodukte mehr und mehr an Boden, und es wird wohl die Zeit kommen, wo auch das Blauholz, in der Wollschwarzfärberei wenigstens, wie der Krapp und der natürliche Indigo der Geschichte angehören wird.

Weiter dient das Blauholz in der Wollfärberei vielfach zum Abdunkeln für braune Töne und wird für Mischöne öfters noch gebraucht. In solchen Fällen beizt man für dunkle Töne neuerdings mit 2% Natriumbichromat und 2% Ameisensäure vor. Diese Beize hat den Vorteil, daß sie vollkommen auszieht, so daß das Färben nach Abschrecken des Beizbades auf 60° in demselben Bade nach erfolgter Farbstoffzugabe erfolgen kann.

In Verbindung mit Benzylviolett (*Ciba*), Erioglaucin (*Geigy*) mit oder ohne Zusatz von Gelbholz oder Alizarinrot S (*M. L. B.*) dient das Blauholz auch für blaue Töne, die man allerdings zweckmäßiger auf Chromoxalsäurebeize färbt. Für diese wird die Wolle mit 2% Bichromat und 1% Oxalsäure in bekannter Weise vorgebeizt.

Man färbte früher auch wohl Marineblau und Schwarzblau in ähnlicher Weise wie Schwarz, bloß mit geringeren Mengen an Beize und Farbstoff. Ein Blauholzblau erhielt man mit 4–6% Alaun und 6–8% Weinstein und nachherigem Ausfärben mit oxydiertem Blauholzextrakt unter ev. Zusatz von Kupfersulfat. Ferner erzielte man auch Marineblau mittels Blauholz auf Chromsud unter Zusatz von sauren Farbstoffen: Patentblau, Sulfoncyanin, Säureviolett u. s. w.

¹ Eine ähnliche Erfahrung wird bekanntlich auch bei den gelben Farbstoffen gemacht, und so dürfte es zurzeit wohl noch keinen künstlichen Farbstoff geben, der dem Gelbholz in der Übersicht gleichkommt.

Doch haben diese Kombinationen und zahlreiche andere durch die große Entwicklung der Industrie der künstlichen Farbstoffe erheblich an Bedeutung verloren, da das gewünschte Resultat mit den Teerfarbstoffen in einfacherer und echterer Weise zu erreichen ist.

Im Wolldruck findet Blauholz wohl keine Verwendung mehr; hier dürfte es vollständig durch die sauren, schwarzen Azofarbstoffe (Naphtholschwarz, Brillantschwarz u. s. w.) ersetzt worden sein.

3. Seidenfärberei.

Zum Schwarzfärben der Seide ist bis jetzt das Blauholz ganz unentbehrlich, und es wird hier in beträchtlichen Mengen gebraucht. Das Eigenartige der Seiden-schwarzfärberei besteht darin, daß mit der Schwarzfärberei fast allgemein eine Beschwerung der Seide verbunden wird. Je nachdem man nun Rohseide, Souple Seide oder entschälte Seide färbt, je nach dem gewünschten Beschwerungsgrad und dem Verbrauchszweck der Seide, ob z. B. für Samt, Litzen, Bänder, Schirmstoffe, für Taffet u. s. w., ändern sich die Färbemethoden in weitgehendem Maße. Es ist daher auf beschränktem Raume schwierig, eine vollständige Übersicht dieser wichtigen Industrie, die in allergrößtem Maßstabe durchgeführt wird, zu geben, umsomehr, als die Verfahren vielfach nicht allgemein zugänglich sind.

Zweckmäßig dürfte es daher sein, um einen besseren Überblick zu erhalten, die historische Entwicklung dieser eigenartigen Färberei zu verfolgen.

Vorausgeschickt sei, daß die Beschwerung der Seide hauptsächlich durch Niederschlagen in der Faser von gerbsaurem Eisen und gerbsaurem Zinn erfolgt, welche die Eigenschaft besitzen, der Seidenfaser eine Volumenvermehrung mit gleichzeitiger Gewichtsvermehrung zu erteilen, ohne daß die spezifischen Eigenschaften derselben, Glanz, Elastizität u. s. w. vermindert werden. Im Gegenteil, es können bei richtigem Beschweren diese wertvollen Eigenschaften sogar noch erhöht werden, und durch die Verdünnung des kostbaren Materials mit billigen anorganischen bzw. organischen Stoffen wird der Preis der Seide bedeutend herabgesetzt, diese Faser also Bevölkerungsklassen zugänglich gemacht, welche sie früher entbehren mußten. Außerdem sei bemerkt, daß die beschwerte Seide durch Reibung nicht mehr elektrisch wird, also in der Weberei bedeutend einfacher zu verarbeiten ist.

Zur Beschwerung benutzt man einerseits die Rost- oder Schwarzbeize (*rouille*), d. i. basisches Ferrisulfat, welche als dunkelbraune Flüssigkeit vom *spez. Gew.* 1,4 ($= 50^{\circ} \text{Bé.}$) in den Handel kommt, dann das Stannichlorid (Pink), welches neuerdings als wasserfreies Stannichlorid fast ausschließlich Verwendung findet. Beide Metallsalze werden auf der Seidenfaser durch Wasser hydrolytisch sehr leicht gespalten, u. zw. erfolgt diese Operation mittels heißen Wassers (abbrennen) bei der Eisenbeize, bei der Zinnbeize dagegen mittels kalten Wassers. Das auf der Faser befindliche Eisenhydroxyd wird dann mit Ferrocyanwasserstoffsäure (gelbblausäures Kali-Salzsäure) in Berlinerblau übergeführt; das Zinnoxidhydrat dagegen mittels Dinatriumphosphat abgestumpft und in Zinnatriumphosphat übergeführt. Beide Verbindungen: Berlinerblau und Zinnatriumphosphat besitzen nun die Eigentümlichkeit, Gerbsäure (insbesondere Catechu) in weit größerem Maße aufzunehmen als die ursprünglich auf der Faser niedergeschlagenen Eisen- bzw. Zinnhydroxyde. Überfärbt man schließlich mit Blauholz, so erhält man bei der Eisenbeize die sog. alte Färbung für Schwarz, während bei der Zinnbeize das sog. Monopolschwarz erzeugt wird, das vielfach das ältere Eisenschwarz verdrängt hat. Bemerkt sei dann noch,

daß man die farblose Zinnphosphatsilicatcharge für Couleur erhält (vgl. Seide), wenn man bei der Zinncharge die Gerbstoffbehandlung durch eine Wasserglaspassage ersetzt.

Außer Catechu werden noch Kastanienextrakt und Gambir als Gerbstoffe gebraucht; dann spielt auch das holzessigsaure Eisen als Eisenbeize eine wichtige Rolle. In verschiedenen Färbvorschriften wird auch Zinnsalz in Verbindung mit Catechu öfters gebraucht. Durch abwechselnde Passagen in Kastanienextrakt und holzessigsaurem Eisen kann man Soupleseide bei 15maliger Wiederholung der Operationen bis zu 400 % beschweren, wobei die schwarze Färbung der Seide nur durch das gerbsaure Eisen bewirkt wird. Solche hochbeschwerten Schwarz werden allerdings nur ausnahmsweise gefärbt.

Die Schwarzfärberei, die wie die Buntfärberei in gewissen Gegenden zentralisiert ist (Lyon, Zürich, Basel, Crefeld in Europa, Paterson in den Vereinigten Staaten Nordamerikas), ist schon sehr alt; es dienten früher fast ausschließlich die Rostbeize in Verbindung mit Blaukali und Gerbstoffe als Beschwerungsmittel, das Blauholz als Farbstoff zur Erzeugung der alten Eisenschwarz.

Das Verfahren wird jetzt noch angewendet; es wird benutzt für cuit (abgekochte Seide) und für souple (Souple-Seide) hauptsächlich dann, wenn auf Wetterechtheit der Färbung und auf Beständigkeit des Stoffes geachtet werden muß, also vor allem in der Seidenschirmstoffindustrie. Die Ausführung erfolgt in der Art, daß die abgekochte Seide zuerst mit der Schwarzbeize, 30° Bé. stark, behandelt wird; dann wird geschwungen, mit hartem Wasser gewaschen und mit heißem Wasser abgebrannt; man wiederholt diese Operationen dreimal. Nun folgt ein Seifenbad mit 20–40 % Seife vom Seidengewicht, hierauf wird gewaschen, dann macht man blau mit 20–30 % Blaukali und 20 % Salzsäure bei 30°. Jetzt kommt die Seide auf ein 5–6° Bé. starkes warmes Catechubad, in welchem die Seide langsam verarbeitet wird. Schließlich wird mit Blauholz auf Seifenbad unter Zusatz von Anilinfarben fertig gefärbt, dann aviviert. Ein besonders tiefes Blauschwarz (Supérieur- oder Bordeauxschwarz) erhält man, wenn man nach dem Catechubad mit Blauholz und Seife vorfärbt, dann in holzessigsaurem Eisen umzieht, wieder auf das Catechubad zurückgeht und mit Blauholz und Seife nochmals ausfärbt.

Das eben geschilderte Schwarzverfahren, das verschiedene Variationen zuläßt, lieferte Anfang der Siebzigerjahre zunächst für Organsin 10–20 % Beschwerung über pari, später bis zu 30–40 %, bei Trame höchstens 70–80 %.

1875 machte die Seidenfärberei BACKHAUS in Crefeld die Beobachtung, daß Zinnsalzzusatz zum Catechubad das Aufziehen des Gerbstoffes bedeutend erhöht, so daß Beschwerungen von 80–100 % erhältlich sind, allerdings leicht unter Schwächung der Festigkeit des Fadens.

Ein Hochglanzschwarz mit 40–50 % Erschwerung bedarf z. B. folgender Operationen: Abkochen der Seide, drei Eisenbeizen, Seifen, Blaumachen, wie oben ausgeführt, dann gibt man ein Catechubad mit 160 % Catechu und 9 % Zinnsalz, nochmals Catechubad ohne Zinn; weiter Vorfärben mit Blauholz und Seife, Waschen, hierauf holzessigsaures Eisen von 5° Bé., wieder mit Blauholz in wässrigem Bade färben, dann auf die Holzbeize zurück, Waschen, Abschwärzen mit Catechu, Ausfärben mit Blauholz und Seife, avivieren.

In anderen Fällen wird nach dem Catechu-Zinnsalzbade geseift, dann wieder auf Catechu ohne Zinn eingegangen, hierauf mit Blauholz und Seife fertig gefärbt. Das violettstichige Schwarz entsteht dann durch Vereinigung des violetten Blauholzzinnlackes mit dem grünschwarzen Tone des Zinn-Catechu-Berlinerblaulackes. Die

Erschwerung kann aber leicht auf 80–100 % gebracht werden; das so gefärbte Schwarz heißt daher wohl auch Schwerschwarz.

Ebenfalls im Anfang der Siebzigerjahre wurde das Beschweren der Rohsoupleseide mittels Chlorzinn in Lyon zuerst angewandt; zum Abstumpfen diente Soda. Das Verfahren wurde in den Achtzigerjahren auch in Deutschland und in der Schweiz eingeführt; es wurde roh gepinkt mit 30° Bé. starker Pinksalzlösung, dann mit Soda behandelt, hierauf die Seide abgekocht und mit Eisenbeize, Blaukali und Catechu, wie vorhin beim Schwerschwarz erläutert, weiter erschwert. Mittels eines Pinkbades erhält man 40–60 % Erschwerung, mit drei Bädern 90–110 %, so daß das Verfahren in bezug auf Erschwerung weit vorteilhafter als die Eisenbeize arbeitet. Wird nach dem Ausfärben mit Blauholz wieder auf Catechu zurückgegangen und die Operation wiederholt, so erhält man sog. Doppelschwarz.

Ein bedeutender Fortschritt wurde durch GILLET in Lyon erreicht, dessen hocherschwerte Schwarz mit hohem Glanz und vorzüglichem Griff längere Zeit unerreicht dastanden und der Firma eine führende Rolle verschafften. Das GILLETSche Verfahren hatte sich aus einem Verfahren der Firma BREDIN entwickelt, das als Überblaupinken bekannt ist. Es besteht darin, daß die eisengebeizte Seide nach dem Blaumachen in ein Chlorzinnbad kommt und hierauf mit phosphorsaurem Natrium behandelt wird. Dann wird geseift und mit Catechu beschwert. Beim Ausfärben mit Blauholz wird außerdem Alkaliblau 6 B zugegeben.

Zunächst gelang es WEIDMANN in Zürich, das Verfahren zu imitieren, dann insbesondere (1895) der Firma PULLER in Crefeld, die es als Spezialität betrieb und hochbeschwerte Trame bis zu 200 % Erschwerung erzeugte.

Für eine Erschwerung mit 200 % sind z. B. die folgenden Operationen bei abgekochter Trame notwendig: Die Rohseide wird 5mal gepinkt, jedesmal mit nachfolgendem Sodabad, dann wird mit Seife entbastet, hierauf folgen drei Eisenbeizen mit nachfolgendem Seifen, Blauen mit Blaukali und Säure, Pinken mit phosphorsaurem Natrium, Beizen mit Catechu 10° Bé., hierauf Ausfärben mit Blauholz und Seife, Avivieren.

Weniger beschweren kann man, wenn man der Rohseide bloß ein oder zwei Pinkbäder gibt; dann kann man auch nach dem Vorfärben mit Blauholz auf holzessigsäures Eisen gehen, mit Catechu abschwärzen, wieder mit Blauholz im Seifenbad ausfärben und avivieren. Die Art der Ausführung hängt nicht nur von der Erschwerung, sondern auch von dem Tone des Schwarz und der Verwendung der Seide ab. Bemerkt sei hierbei, daß bei den Eisenschwarz mit Schwarzbeize zum Ausfärben unoxydierte Blauholzextrakte verwendet werden.

Dieses Überblaupinkverfahren ist nun neuerdings durch das sog. Monopolschwarz verdrängt worden, welches zurzeit wohl das wichtigste Schwarzverfahren darstellt und darin besteht, daß in dem Überblaupinkverfahren die Eisenbeize und das Blaumachen wegfällt.

Die abgekochte Seide wird in bekannter Weise mit Zinnphosphat beschwert nach dem in der Couleurfärberei üblichen Verfahren. Man gibt z. B. drei Passagen, dann kommt die Seide vom Pink-Natriumphosphat auf ein warmes Seifenbad und hierauf direkt auf ein Catechubad, 60° warm. Hier wird die Seide zwei Stunden umgezogen, wobei sie stark aufschwillt und eine dunkelgoldgelbe Farbe annimmt. Nur wird mit hartem Wasser gewaschen und ev. noch einmal auf Catechu gesetzt. Zum Färben gebraucht man ca. 60 % Seife und 15 % Blauholzextrakt fest (ca. 30 % oxydiert) unter Zusatz von 1–3 % Methylen grün, bzw. Methylen blau. Zweck dieses Farbstoffes ist, den roten Stich des Blauholzes zu verdecken. Nun wird gewaschen

und ein zweites Seifenbad mit oxydiertem Blauholz gegeben: endlich wird mit Öl und Essigsäure aviviert.

Dieses Verfahren ist heutzutage wohl in den meisten Seidenfärbereien üblich; es verlangt aber, wie das noch zu erwähnende Radium- oder Elektroschwarz, ein sehr reines, weiches Wasser, da sonst auf der Ware sehr lästige Ausblühungen von Kalkseife eintreten können, welche der fertigen Ware ein schmutziges Aussehen verleihen.

Eine weitere Vereinfachung wird dadurch erzielt, daß man die Beschwerung mit Catechu wegläßt und mit unoxydiertem Blauholz im Seifenbad beschwert. Die Beschwerung der Seide mit Blauholzextrakt wurde am 29. Mai 1909 zum ersten Male in einem Vortrag von HEERMANN erwähnt. Es hat die Erfahrung gezeigt, daß Hämatein, welches eher schwarz ergeben würde, keine so hohe Erschwerung gibt, wie das Hämatoxylin, daher der Gebrauch von unoxydiertem Blauholzextrakt.

Das von der Firma LOHE in Elberfeld zuerst aufgebrachte Verfahren ist unter dem Namen Radiumschwarz oder Elektroschwarz bekannt und wird wie folgt durchgeführt. Die in üblicher Weise, wie für Couleur, mit Zinnphosphat beschwerte Seide wird in einem ersten Bade gefärbt, welches mit 100–110% Oleinseife und 100–110% Blauholzextrakt (fest unoxydiert) angesetzt ist. Man geht bei 45° ein, zieht 30–35 Minuten um, erwärmt dann auf 55–65° und schließlich auf 75°, indem man immer je 30–35 Minuten umzieht. Der sich bildende Hämatoxylinzinnlack ist nur blauviolett. Um das Schwarz zu erzielen, stellt man separat eine Lösung her aus 45 kg Seife, 2½ kg Methylen grün und ½ kg Methylen blau, die man in das Bad hineinsiebt. Hierin wird die violette Hämatoxylinzinnseide bei 60° ausgefärbt, wobei sie in ein schönes, blumiges Schwarz übergeht.

Zum Verfahren Blauholzschwarz LOHE, Elberfeld, ist noch zu bemerken, daß chemisch reines Hämatoxylin nur wenig chargiert, ja sogar eine Unterbeschwerung gibt — es zeigt sich hier die gleiche Erscheinung, als wenn man Zinnseide mit reinem Catechu chargieren will.

Zahlreiche Laboratoriumversuche wurden gemacht, und die Zinnphosphatseide zeigte z. B. folgende Gewichtszunahmen:

		I	II	
Blauholzextrakt, unoxydiert (7–8% Hämatein)	100%	32%	18%	Gewichtszunahme
" " 25% oxydiert	100%	25%	18,5%	"
" " 25% "	100%	21%	16%	"
Hämatoxylin, chemisch rein	90%	–5%	2,5%	"
Hämatein	90%	12%	8,7%	"

Zu erwähnen wäre noch das F. P. 465449 von FR. MÜLLER, 6. Februar 1914, das dem Blauholzbad noch 50% phosphorsaures Natrium vom Gewicht der Seide zugibt.

Bezüglich der Reinheit des Wassers gilt die oben erwähnte Bemerkung. In analytischer Hinsicht wäre zu bemerken, daß Monopolschwarz bzw. Radiumschwarz von Eisenschwarz durch Einäschern sehr leicht zu unterscheiden sind; erstere geben weiße Asche (Weißbrand), letzteres gelbe, eisenoxydhaltige Asche.

Blauholzextrakt wird auch im Seidendruck gebraucht, doch ist es auch hier vielfach durch schwarze Säurefarbstoffe oder durch Gemische basischer Farbstoffe ersetzt worden.

Außer zum Färben der drei Hauptgespinnstfasern allein oder in Mischungen (Halbwolle z. B.) dient das Blauholz noch in der sog. Lappenfärberei und wird auch zum Färben anderer Materialien gebraucht.

4. Stroh.

Oxydierte Blauhölzer oder Extrakte werden auch in der Strohfärberei für Schwarz verwendet. Das Stroh wird mit 4% Blauholzextrakt (oxydiert) 3–4 Stunden gekocht, dann mit 4% Eisenvitriol bei 50° behandelt. Auch zum Schwarzbeizen des Holzes findet Blauholz Verwendung.

5. Leder.

In der Lederindustrie erzeugt man viel Eisenschwarz und verwendet hier mit Vorliebe alkalische Blauholzextrakte, sog. hämateinsaures Natrium, die gut wasserlöslich sind; man färbt auch in Kombination mit substantiven und sauren Farbstoffen.

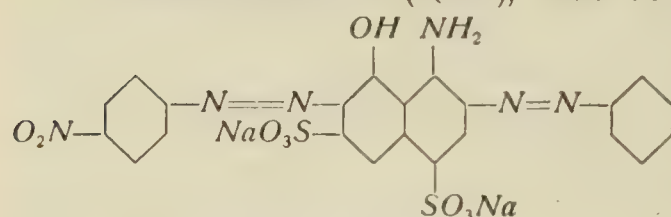
Endlich dient das Blauholz auch vielfach noch zum Färben von Pelzwerk und Fellen; so bildet u. a. das Schwarzfärben mit heller Lederseite eine Leipziger Spezialität.

Literatur: HUMMEL-KNECHT, Handbuch der Färberei (Berlin 1900). — KNECHT, RAWSON, LÖWENTHAL, Handbuch der Färberei (Berlin 1900). — MOYRET, La teinture des soies (Lyon 1877). — LAUBER, Handbuch des Zeugdruckes (Leipzig 1902). — BELTZER, Teinture des poils et fourrures (Paris 1912).
E. Grandmougin & Jos. Zübelen.

Blauöl s. Anilin Bd. I, 439.

Blausäure s. Cyanverbindungen.

Blauschwarz N (*Kalle*), 1896 von ELBEL und ROSENBERG hergestellter saurer



Diazofarbstoff aus den Diazokomponenten p-Nitranilin und Anilin, die nacheinander an die Azokomponente 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfosäure (K-Säure) gekuppelt werden. *D. R. P.* 108266 (*Fried-*

länder 5, 505). Dunkelblaues Pulver, in Wasser und Alkohol löslich. Färbt in saurem Bad ein licht-, dekatur-, säure- und waschechtes Schwarz auf Wolle.

Blauschwarz N B (*Kalle*), 1891 von HOFFMANN entdeckt, entspricht Agalmschwarz 10 B. *Ristenpart.*

Blechdruck s. Reproduktionsverfahren unter Flachdruck.

Blechdruckfarbe s. Graphische Farben.

Blei *Pb*, Atomgewicht 207,10, ist ein auf frischen Schnittflächen bläulich-weißes Metall von vollkommenem Metallglanz, das aber an der Luft sehr bald blaugrau anläuft. Es besitzt eine sehr geringe Härte, insbesondere ist es das weichste der gewöhnlichen Schwermetalle. Auf diese Eigenschaft gründet sich zum Teil seine bequeme Verarbeitung. Es läßt sich sehr leicht mit dem Messer schneiden und mit dem Fingernagel ritzen, auf dem Papier gibt es einen grauen Strich. Durch wiederholtes Umschmelzen an der Luft wird das Blei härter und spröder, infolge der Beimengung von Oxyd. Die Härte des Bleis wird hauptsächlich durch Schwefel, Antimon und Arsen sowie durch Kupfer und Eisen, wenn dies gleichzeitig mit Schwefel verbunden ist, hervorgerufen. Infolge seiner großen Dehnbarkeit läßt sich das Blei zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen oder auswalzen und in erhitztem Zustande zu hohlen Zylindern pressen und zu Röhren ausziehen. Das Blei läßt sich auch zu Draht ausziehen, allein seine Zähigkeit und Festigkeit sind seiner Geschmeidigkeit nicht proportional; man kann daher aus Blei keine sehr feinen Drähte ziehen; ein 2 mm dicker Bleidraht reißt schon bei einer Belastung von 9 kg. Die Dichte des gegossenen Bleis ist umso höher, je reiner es ist, und gibt daher einen Anhalts-

punkt für seine Weichheit. D_{24}° ist gegossen 11,341, gewalzt 11,346–11,353; D_{24}° des destillierten Bleis 11,3415.

Das Blei schmilzt bei 327° und siedet im Vakuum des grünen Kathodenlichtes je nach der Steighöhe der Dämpfe bei $1140\text{--}1173^{\circ}$; Kp_{760} 1525° ; Kp_{266} 1410° ; Kp_{105} 1315° . Blei ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität, wie sich aus den folgenden Zahlen ergibt:

Leitungsvermögen für Wärme bei 12°	Silber	Blei
„ „ Elektrizität bei 12°	100	8,5
	100	10,7

In trockner atmosphärischer Luft bleibt das Metall unverändert, an feuchter Luft oxydiert es sich sehr schnell, aber nur oberflächlich, so daß es auf die Dauer ziemlich widerstandsfähig ist. In reinem Wasser bildet es unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs Hydroxyd, das in Wasser ein wenig löslich ist und daher das Blei nicht schützt. Wenn das Wasser aber, wie dies gewöhnlich der Fall ist, Kohlensäure und Sulfate enthält, so bilden sich die entsprechenden Bleisalze, deren Löslichkeit gering ist und die eine festhaftende Schicht auf dem Blei bilden. Es lassen sich daher Bleiröhren ganz gut für gewöhnliches Gebrauchswasser, aber nicht für destilliertes Wasser verwenden. Wird Blei bei Luftzutritt auf Rotglut erhitzt, so verwandelt es sich in Bleioxyd, welches bei längerem Erhitzen auf eine 300° nicht übersteigende Temperatur in Mennige, Pb_3O_4 , übergeht. In Stückform oder in dichten Massen wird das Blei von Salzsäure und kalter Schwefelsäure nicht angegriffen, dagegen greift heiße Schwefelsäure das Blei an. Der Grad der Korrosion hängt von der Konzentration und der Temperatur der Säure ab. Als bestes Lösungsmittel für Blei verwendet man etwas verdünnte erwärmte Salpetersäure, welche aber keine Schwefel- oder Salzsäure enthalten darf. Bemerkt sei noch, daß Blei auch durch Flußsäure angegriffen wird, doch ist die Korrosion des Bleis durch Flußsäure infolge von Fluorid-Deckschichtbildung nur gering. Flußsäure läßt sich daher in Bleigefäßen aufbewahren.

Die hauptsächlichsten Verunreinigungen des Handelsbleis sind Antimon, Kupfer, Wismut, Eisen, Silber, Zink, Nickel, Cadmium, Arsen, Kobalt, Mangan und Schwefel. Antimon, Arsen, Kupfer und Zink beeinträchtigen die Weichheit des Bleis, wenn sie ihm in beträchtlicher Menge beigemischt sind. Antimon und Arsen machen das Blei spröder, härter und leichtschmelziger. In ähnlicher Weise wie durch Antimon und Arsen wird die Weichheit des Bleis auch durch Schwefelmetalle beeinträchtigt. 0,2 % Antimon haben nach den Untersuchungen von LUNGE und SCHMID keinen schädlichen Einfluß auf die Korrosion des Bleis durch kalte Schwefelsäure, sie scheinen eher vorteilhaft zu wirken; dagegen wird Blei mit über 0,2 % Antimon mehr als reines Blei angegriffen, und wächst dieser schädliche Einfluß in starkem Grade mit steigender Temperatur. Ein Kupfergehalt des Bleis höher als 0,0014 % ist bei der Fabrikation von Bleiweiß und Flintglas zu vermeiden. Dagegen scheinen kleine Kupfergehalte bei anderen Verwendungen wenig zu schaden. Wismut in Mengen über 0,0075 % beeinträchtigt die Verwendung von Blei zur Bleiweißfabrikation. 0,1 % Wismut sollen, wie ähnliche Gehalte an Antimon und Kupfer, das Blei gegen Korrosion durch kalte Schwefelsäure schützen. Größere Mengen, 0,1 bis 0,35 %, machen das Blei härter, etwas krystallinisch und leichter schmelzbar. Dagegen soll die Walzbarkeit des Bleis durch größere Gehalte an Wismut bis zu 2 % nicht beeinträchtigt werden. Die übrigen oben genannten Körper sind in den gehörig raffinierten Bleisorten nur in so geringen Mengen vorhanden, daß sie nicht schädlich auf die Eigenschaften des Bleis einwirken.

Geschichtliches. Da das verbreitetste Bleierz, der Bleiglanz, das wichtigste Rohmaterial zur Darstellung des Silbers liefert und dieses seit den ältesten Zeiten vielfache Verwendung fand, ist anzunehmen, daß auch das Blei zu den am frühesten bekannten Metallen gehört, umsomehr, da der Bleiglanz einerseits durch seine auffälligen Eigenschaften und sein massenhaftes Vorkommen die Aufmerksamkeit der Menschen auf sich ziehen mußte, andererseits auch eine leichte Gewinnung gestattet. Es ist daher nicht auffallend, daß bereits bei den ältesten historischen Völkern, den Ägyptern, Indern und Hebräern, eine Kenntnis des Bleis nachzuweisen ist, wenn man auch nicht außer acht lassen darf, daß dieses Metall sowohl hinsichtlich seiner Verwendung als auch des dadurch bedingten Wertes im ganzen Altertum eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle spielt. In den Schriften des Alten Testaments wird das Blei als ein Teil der Beute erwähnt, die die Israeliten bei Besiegung der Midianiter machten; ferner wurden unter den Handelsartikeln der Phönizier verschiedene Metalle aufgezählt, wovon die im Hebräischen als „Oseret“ und „Bedil“ besonders aufgeführten mit Blei und Zinn übersetzt zu werden pflegen. Auch in ägyptischen Tributlisten und Beuteverzeichnissen wird das Blei aufgeführt. Bei den Indern diente das Blei zu Amuletten und in Gestalt von Gewichten zum Spannen der Fäden beim Weben, zum Reinigen des Silbers und zur Darstellung von Mennige als Schminke. Kleinasiatische Völker haben nach HERODOT das Blei beim Brückenbau zur Befestigung von Eisen- und Bronzeclammern in den Quadern verwendet. Der griechische Name für Blei ist Molybos, auch Molybdos. Unter den von den Griechen der Silbergewinnung wegen betriebenen Bleibergwerken waren die auf Rhodus, Cypern und namentlich in Laurion von Bedeutung. Aus ihnen bezog der athenische Staat in seiner Blütezeit einen großen Teil seines Reichtums, und zeitweise waren 20000 Sklaven in Laurion allein beschäftigt. Die aus jener Zeit stammenden ausgedehnten Schlacken- und Wäschehalden, die zum Teil schon von den Römern behufs Silbergewinnung umgeschmolzen wurden, sind in neuerer Zeit das Objekt einer großen industriellen Unternehmung, der im Jahre 1865 errichteten Hütte zu Ergasteria, geworden. Die Schlacken aus der griechischen Zeit sollen 6–12% Blei und 30g Silber pro t, die Wäscheabfälle $1\frac{1}{2}$ –18% Blei enthalten. Die wichtigste Bleiquelle der Römer war Spanien, wo schon vor den Römern von griechischen und phönizischen Kolonisten Bergbau betrieben wurde. Aus alten Schriftstellern geht hervor, daß die in Baeza geborene Frau des HANNIBAL, HIMILCE, als Mitgift eine Blei- und Silbergrube einbrachte, welche noch heute unter dem Namen Palazuelos im Linares-Distrikt bekannt ist (Revista Minera, 1. Mai 1912). Die bergbaulichen Arbeiten der Römer hatten eine erstaunliche Ausdehnung und Tiefe, und das Vorhandensein derselben gilt noch heute als ein günstiges Moment bei Beurteilung spanischer Grubenunternehmen. Auch im Distrikt von Cartagena und Mazarron sind ausgedehnte Baue der Römer nachgewiesen. Außerdem erzeugte man nach PLINIUS größere Mengen Blei in Kantabrien (Asturien und Biscaya) sowie in Britannien, weniger in Gallien. Zur Zeit des TITUS waren allein in den spanischen Bleigruben 40000 Menschen beschäftigt. In Deutschland sind alte Bleiwerke im Lahn- und Siegtal und in der Eifel von den Römern betrieben worden. Es ist unter diesen Umständen ganz natürlich, daß sich auch aus der Römerzeit zahlreiche und ausgedehnte Schlackenhalden erhalten haben, die zum großen Teil in neuer Zeit wieder umgeschmolzen wurden. Daneben fand man auch andere Abfallprodukte römischer Hüttenbetriebe, wie Glätte, Ofenbruch u. s. w., ferner Reste alter Schmelzöfen sowie auch mehr oder weniger silberhaltige Bleiblöcke aus den verschiedensten Perioden der römischen Kaiserzeit. Bezüglich der Verwendung des Bleies im Altertum ist bekannt, daß man es zum Eingießen eiserner Klammern in Quadern, als Reifen um irdene Weinfässer, als Draht zum Festhalten der Haarlocken, als Senkblei und zu Schleuderkugeln benutzte; bei den Römern diente es hauptsächlich zu Bleirohren für Wasserleitungen, in Gestalt dünner Platten zum Einritzen von Schriftzeichen mit Metallgriffeln, zu Marken für den Eintritt in Versammlungen, Amuletten u. s. w. Von den Bleipräparaten waren den Griechen und Römern namentlich die Bleiglätte, das Bleiweiß und die Mennige bekannt. Von PLINIUS wird das Blei als Plumbum nigrum bezeichnet, im Gegensatz zum Zinn, welches bei ihm Plumbum candidum oder album heißt. Im Mittelalter wurde insbesondere in Deutschland, Böhmen und Ungarn ein ausgedehnter Bergbau auf Blei betrieben. Der Harzer Bergbau wurde 968 eröffnet; der seinerzeit so blühende Freiburger Bergbau entstand um 1163. Von hier aus wurden auch die Gruben bei Schemnitz und Kremnitz in Ungarn aufgetan. In Böhmen wurde der Blei- und Silbererzbergbau zu Příbram seit 753 betrieben. Der Bergbau zu Ems und Holzappel wurde 1158, derjenige zu Mechernich, Stolberg und Bensberg im 13. Jahrhundert eröffnet. Der Tarnowitzer Bergbau datiert von 1526. Frankreich, Belgien und die Vereinigten Staaten sind erst im 19. Jahrhundert in die Reihe der Blei produzierenden Länder eingetreten. Der große Aufschwung des Bleihüttenwesens in den Vereinigten Staaten begann mit der Entdeckung der Blei-Silbererzlager zu Eureka in Nevada im Jahre 1869, worauf 1874 die Auffindung der Lager von Leadville in Colorado folgte. Zu den jüngsten großen Unternehmungen des Bleierzbergbaues gehören die Broken-Hill-Gruben in Neu-Süd-Wales. Die im Altertum, wie oben erwähnt, beschränkte Verwendung des Bleies dehnte sich im Laufe der Zeit mehr und mehr aus. Die Alchemisten benutzten es zur Metallveredlung; ferner diente es zum Einfassen der Glasfenster im Mittelalter und insbesondere nach Erfindung der Buchdruckerkunst und des Schießpulvers zur Herstellung von Lettern und Geschossen. Vom 13. Jahrhundert an wird auch die Verwendung der Bleiglasur in der Töpferei erwähnt. Verhältnismäßig neueren Datums ist die Verwendung von Blei und Bleipräparaten in der Färberei, der Firnisfabrikation, der Fabrikation von Krystall- und Flintglas sowie insbesondere in der chemischen Industrie.

Vorkommen. Das für die Bleigewinnung wichtigste Erz ist der Bleiglanz, PbS , welchen zuweilen Weißbleierz, Pyromorphit und Bleivitriol begleiten. Er enthält theoretisch 86,57% Blei und 13,43% Schwefel und ist fast immer silberhaltig. Das Silber ist entweder in isomorpher Mischung als Schwefelsilber oder in Gestalt fein eingesprengter Silbererze vorhanden. Für die mechanische Aufbereitung

des Bleiglanzes ist der Umstand von Bedeutung, daß die beigemengten Silbererze leichter fortgespült werden als dieser, während das isomorphe Schwefelsilber mit dem letzteren vereinigt bleibt. Zur Prüfung behandelt man das fein gepulverte Erz mit Cyankaliumlösung, welches isomorphes Schwefelsilber nicht angreift, aus beigemengten Silbererzen aber das Silber ganz oder größtenteils auszieht. Der Silbergehalt des Bleiglanzes schwankt gewöhnlich zwischen 0,01–0,03 %, steigt jedoch bis 0,5 %, selten bis 1 %. Doch kommen auch Fälle von über 1 % vor. Viele Bleiglanze enthalten auch Spuren von Gold.

Das Weißbleierz oder Cerussit, $PbCO_3$, enthält rein 77,52 % Blei. Es ist ein Zersetzungsprodukt des Bleiglanzes und findet sich daher im Ausgehenden von Bleierzlagerstätten. Ein Gemenge desselben mit Kalk, Ton, Eisenoxyd u. s. w. heißt Bleierde. Ein durch Einmischung von kohligten Substanzen schwarz gefärbtes Bleicarbonat führt den Namen Schwarzbleierz. Das Weißbleierz kommt zuweilen in größeren Mengen vor, in welchen Fällen es für sich oder gemeinschaftlich mit Bleiglanz verhüttet wird (Spanien, Laurion, Leadville).

Die Mineralien Bleivitriol, $PbSO_4$ mit 68,3 % Blei, Pyromorphit der Formel $PbCl_2 + 3(Pb_3P_2O_8)$ mit 69,5 % Blei und Mimetesit, $PbCl_2 + 3(Pb_3As_2O_8)$, mit 76,2 % Blei finden sich, wie das Weißbleierz, als Zersetzungsprodukte in den oberen Teufen von Bleiglanzlagerstätten, haben aber wegen ihrer geringen Verbreitung für das Bleihüttenwesen keine Bedeutung. Noch seltener sind die übrigen bleihaltigen Mineralien wie Gelbbleierz, Rotbleierz u. s. w. Ein weit wichtigeres Material für die Bleigewinnung als die selteneren Mineralien bilden die Zwischenerzeugnisse und Abfälle des eigenen und fremder Betriebe, wie Stein, Schlacken, Glätte, Herd vom Silbertreiben, Abstrich, Raffinierkrätzen, Muffelrückstände u. s. w.

Geologisches Vorkommen.

Um die Übersicht über die zahlreichen Bleierzvorkommen etwas zu erleichtern, sind dieselben im nachfolgenden nach BECK unter verschiedene Gruppen nach geologischen Gesichtspunkten geordnet. Man unterscheidet demnach:

1. Kontaktmetamorphe Lagerstätten: Unter dieser Bezeichnung sind bekanntlich die unter dem Einfluß des Kontaktmetamorphismus an der Grenze zwischen plutonischen Eruptivmassen und geschichteten Gesteinen innerhalb der letzteren gebildeten epigenetischen Erzlager und Erzstöcke zu verstehen. Zu den auf diese Weise entstandenen Silberbleierzlagern gehören diejenigen von Balia-Maden in Kleinasien, die schon zur Zeit des PERIKLES ausgebeutet wurden und neuerdings wiederum bedeutende Produktionen liefern. Ferner gehören hierher die Lagerstätten von Sala in Schweden.

2. Erzgänge. Die Erzgänge der Silberbleierzformation sind sämtlich durch silberhaltigen Bleiglanz und Zinkblende charakterisiert, während andere Erze, namentlich auch edle Silbererze, nur mehr untergeordnet mit einzubrechen pflegen. Nach dem jedesmaligen Vorwalten von Quarz, Carbonspäten oder Schwerspat als Gangart unterscheidet man folgende Gangtypen, die von HERDER zunächst für das Freiburger Revier aufgestellt wurden, sich aber auch anderwärts in den verschiedensten Ländern haben nachweisen lassen, so daß man ihnen eine allgemeine Bedeutung zuerkennen darf. Diese Typen sind *a)* die kiesige, *b)* die carbonspätige und *c)* die barytische Bleierzformation.

a) Die kiesige Bleierzformation umfaßt Gänge von vorwiegend Quarz mit silberhaltigem Bleiglanz, Zinkblende, Schwefelkies und Arsenkies. Eines der wichtigsten Vorkommnisse dieser Art ist das altberühmte Freiburger Revier, dessen

Erzgänge, besonders diejenigen der fiskalischen Gruben Himmelfahrt und Himmelsfürst, in der Mehrzahl der genannten Formation angehören. Weiterhin ist in Deutschland die kiesige Bleiformation durch die Gänge von Bensberg und Gladbach bei Köln, sowie die allerdings nicht ganz typischen Gangzüge von Ems und Holzappel vertreten. Ein typisches Beispiel der kiesigen Bleierzformation in Österreich bieten die Erzgänge von Kuttenberg in Böhmen, auf denen im 13. und 14. Jahrhundert ein blühender Bergbau betrieben wurde. Eine besondere Entwicklung hat die genannte Formation in Spanien erlangt, besonders bei Linares in der Provinz Jaen, sodann bei Horcajo in der Provinz Ciudad Real und bei Castuera im Distrikt von Badajoz. Zu Linares ist der benachbarte, in besonderer Entwicklung begriffene Carolina-Distrikt zu rechnen, der augenblicklich die ergiebigste Bleierzquelle Spaniens bildet.

b) Die carbonspätige Bleierzformation führt als Gangarten Kalkspat, Braunspat, Manganspat, Eisenspat und Quarz, als Erze silberhaltigen Bleiglanz, silberhaltige Zinkblende, weniger häufig auch Schwefelkies, Markasit, Fahlerz, Weißgiltigerz und edle Silbererze. In Deutschland ist die genannte Formation durch einige Gänge im Freiburger Revier (edle Bleierzformation), besonders aber durch die berühmten Gänge des Clausthaler Gebietes vertreten. In Österreich gehören hierher die Gänge von Příbram, die nachweislich schon 1527 abgebaut wurden und auch in neuester Zeit wieder bedeutende Produktionen geliefert haben.

An spanischen Vorkommen dieser Art sind die schon zur Römerzeit bearbeiteten Gänge von Mazarron und Cartagena zu erwähnen. Ein amerikanisches Beispiel für die carbonspätige Bleierzformation sind die Gruben bei Rico im südwestlichen Colorado. Auch die in den Quarziten der Coeur d'Alène-Berge aufsetzenden Gänge, deren Hauptgangart Eisenspat ist, gehören hierher.

c) Die barytische Bleierzformation umfaßt Gänge von Schwerspat, Flußspat und Quarz oder Hornstein nebst Kalkspat. Die Erze sind in erster Linie silberhaltiger Bleiglanz, Schwefelkies und Markasit, ferner Zinkblende, Kupferkies, Kupferfahlerz und mitunter auch edle Silbererze. Dieser Formation angehörige Gangtypen finden sich im Freiburger Revier in der Gegend von Halsbrücke, in Frankreich im Grubengebiet von Pontgibaud, in Spanien im Gangrevier Hien de la Encina am Südabhang der Sierra de Guadarrama sowie insbesondere auf der Insel Sardinien bei Iglesias, wo die Gruben des Granitgebietes von Arbus gegenwärtig ziemlich bedeutende Produktionen liefern.

3. Epigenetische Erzlager: Unter den schichtigen Erzlagerstätten nimmt das wirtschaftlich außerordentlich wichtige Gebiet von Broken Hill in Neusüdwestaustralien, das sich in verhältnismäßig kurzer Zeit zu einem der bedeutendsten Faktoren auf dem Weltmarkt entwickelte, die erste Stelle ein. Ein zweites bekanntes Vorkommen dieser Art sind die geologisch interessanten Knottenflöze auf dem Bleiberg der Meinertzhagener Bergwerksgesellschaft, die zwischen Call und Mechernich abgebaut werden.

4. Epigenetische Erzstöcke: Erzlagerstätten dieser Art kommen in kalkigen Gesteinen der verschiedensten Formationen vor, und es sind in diese Klasse zahlreiche und z. T. sehr bedeutende Vorkommen einzureihen. In Deutschland fallen unter diesen Typus die Erzlager von Tarnowitz in Oberschlesien und diejenigen des Aachener Reviers, in Österreich die berühmten Lagerstätten von Bleiberg in Kärnten. Ferner gehören hierher die Erzlager im englischen Kohlenkalkgebirge in Derbyshire, Northumberland, Durham, Cumberland und Westmoreland, sowie die weiteren europäischen Vorkommen bei Laurion, auf der Insel Thasos und bei

Monteponi auf Sardinien. In den Vereinigten Staaten sind in erster Linie die ökonomisch wie auch wissenschaftlich höchst wichtigen Lager des Mississippitales aufzuführen, zu denen u. a. die Distrikte des Missouri- und Kansasgebietes mit den wichtigen Betriebsmittelpunkten Joplin und Galena gehören. Weiterhin zählen zu den stockartigen Vorkommen die Silber- und Bleierzlager von Eureka in Nevada, diejenigen von Leadville und im Aspendistrikt, beide in Colorado, sowie auch die Silberbleierzlager der Ontario- und Daly-Gruben in Utah. Endlich seien noch die mexikanischen Vorkommen von Mapimi und Sierra Mojada erwähnt. Letzteres enthält neben Bleicarbonaten auch Kupfer- und Zinkerze.

Probieren der Bleierze. Die Bleiprobe auf trockenem Wege besteht in einem Verschmelzen des Probiergutes auf metallisches Blei, welches direkt gewogen wird. Sie ist im allgemeinen recht ungenau; selbst bei der besten Methode erhält man nach SCHIFFNER aus reinem Bleiglanz mit 86,6% Blei höchstens 85,5%, bei anderen Methoden und bei sehr unreinen Erzen bis 5% unter dem wirklichen Gehalt. Diese Mängel haben ihren Grund 1. in der Flüchtigkeit des Bleies, welche durch das Vorhandensein anderer leichtflüchtiger Körper (*As*, *Sb* und *Zn*) vermehrt wird, 2. in der Verschlackbarkeit des Bleies, insbesondere auch seiner Neigung zur Steinbildung bei Gegenwart von Eisen oder Kupfer und Schwefel, bzw. Speisebildung bei Gegenwart von Arsen, 3. in der Anwesenheit von Substanzen im Erz, die sich mit dem Blei legieren, wie Gold, Silber, Eisen, Kupfer, Zink, Wismut, Arsen, Antimon. Es ist klar, daß die ersten beiden Ursachen eine Verringerung, die letzte eine Erhöhung des Ausbringens zur Folge haben. Indessen sind unter normalen Verhältnissen die Ergebnisse der Trockenprobe fast stets zu niedrig. Wenn die trocknen Proben trotz dieser Ungenauigkeit auf den meisten europäischen Hüttenwerken und im Erzhandel sehr häufig angewendet werden, so liegt dies daran, daß es bis vor wenigen Jahren an zuverlässigen nassen Methoden fehlte. Wenn diesem Mangel auch in jüngster Zeit abgeholfen ist und nasse Methoden in die Hüttenlaboratorien und auch in die Handelslaboratorien, besonders in Amerika, Eingang gefunden haben, so steht doch einer allgemeinen Einführung dieser Probiervverfahren der Umstand im Wege, daß, wenn die Hütten auf die in der Natur der trockenen Probe begründeten Remedien verzichten sollen, ihnen in vielen Fällen ein Äquivalent durch eine Reform des Einkaufstarifs geboten werden muß, umsomehr, da bei den armen Erzen, wo die größere Genauigkeit der nassen Methoden besonders ins Gewicht fällt, auch die Hüttenverluste am größten sind. Man kann daher an eine solche Änderung der Handelsgewohnheiten nur mit Vorsicht herantreten.

Die Auswahl der Probiervverfahren richtet sich danach, ob das Blei in dem Probiergut im geschwefelten oder oxydierten Zustand vorkommt und insbesondere im ersten Fall, ob viel oder wenig Erden und ob andere Schwefelmetalle vorhanden sind.

I. Trockenē Bleiprobe.

1. Die Niederschlagsprobe im eisernen Tiegel oder die belgische Probe ist unter allen trocknen Bleiprobe die beste. Sie eignet sich besonders für reiche, wenig verunreinigte Bleiglanze und wird, wie der Name sagt, in guß- oder schmiedeeisernen Tiegeln ausgeführt, wobei das Material des Tiegels selbst als Reagens dient. Bei reinem Bleiglanz erhält man 1–2% zu wenig. Das Ausbringen wird bei viel Erden oder viel Kieselsäure wegen Entstehung größerer Schlackenmengen schlechter, u. zw. sollen dieselben bei 10–90% CaCO_3 1,8–7,9%, bei 10–90% SiO_2 1,2–35% betragen.

Das Flußmittel soll Kohle enthalten, um jede Wiederoxydation des Bleies zu vermeiden und etwa gebildetes PbSO_4 zu PbS zu reduzieren. Viel benutzte Flüsse sind nach SCHIFFNER:

Freiburger Fluß

4
2
1

Zürnigscher Fluß

7 Calc. Soda
4 Borax
1 Weinstein

Zur Ausführung trägt man in den in einem Windofen glühend gemachten Tiegel von 8–12 cm Höhe, 5–8 cm Weite und 10–15 mm Wandstärke Erz und Beschickung, 1 T. (10–50 g) Erz und 2–2½ T. Fluß, in der Weise ein, daß zuerst etwas Fluß (etwa $\frac{1}{3}$) eingeschüttet wird, darauf das Erz und obenauf der Rest des Flusses sowie Kochsalz als Decke. Hierauf bedeckt man den Tiegel, bringt ihn in etwa 5 Minuten zur hellen Rotglut, in der dann die Beschickung innerhalb weiterer 10 Minuten zum ruhigen Fluß kommt. Dann nimmt man den Tiegel heraus und gießt den Inhalt in einen angewärmten eisernen, mit Rötöl oder Öl ausgestrichenen Einguß. Noch heiß wird ausgeschlackt, da kalte Schlacke Wasser anzieht und sich schwer vom Blei trennt. Der Bleikönig wird mit heißem Wasser behandelt, breitgeschlagen, abgebürstet, getrocknet und gewogen. Zwei Proben von gleichem Erz sollen nicht über 1 % Differenz ergeben. Die Schlacke wird zuweilen nochmals mit etwas Fluß 10 bis 12 Minuten lang geschmolzen und die etwa erhaltenen Bleikörner der Hauptmasse hinzugefügt. Ein etwaiger Antimongehalt des Erzes geht bei dieser Probe (*Lunge-Berl*, II, 662) nahezu quantitativ in den Bleikönig und kann darin bestimmt werden; er wird in vielen Fällen als Blei bezahlt.

2. Die Freiburger Bleiprobe. Während die belgische Probe für reine, reiche Bleierze die besten Ergebnisse liefert, ist die Freiburger Bleiprobe für Erze mit mittleren Bleigehalten und für Schlacken am besten geeignet. Sie wird in kleinen Tontiegeln oder Tuten, die in der Muffel erhitzt werden, ausgeführt. Das Eisen wird in Form kurzer Drahtstückchen verwendet. Als Flußmittel dient das übliche Gemenge von Pottasche und Mehl (2–3 T. Pottasche auf 1 T. Mehl) sowie etwas Borax, bei basischer Gangart kommt etwas Glaspulver hinzu. Als Normalbeschickung bei der Freiburger Probe gibt SCHIFFNER auf 10 g Erz 20–30 g Fluß, 2,5–5,0 g Borax, 1,0–3,0 g Eisen, 0–4 g Glas und Kochsalzdecke; auf letztere legt man meistens noch ein Stückchen Holzkohle. Die Tute oder der Tiegel wird, mit einem alten Tutenfuß bedeckt, in die kalte oder nur ganz schwach erwärmte Muffel eingesetzt und sodann langsam angeheizt. Sobald die Flammen von CO verschwunden sind, wird noch 30 Minuten sehr stark erhitzt, hierauf die Tute herausgenommen, leise geschwenkt und aufgestoßen, erkalten gelassen und zerschlagen. Eisen und Blei wird mit einem Hammer breitgeschlagen, wobei sich das Blei löst, ev. unter Zuhilfenahme eines Messers. Die Probe liefert 2–3 % weniger Blei, als dem wirklichen Gehalt entspricht. Bei Kupfergehalten über 1 % muß letzteres berücksichtigt werden, ebenso Antimon. Wenn die Freiburger Probe zur Bestimmung des Bleies in bleiarmer Schlacken dienen soll, setzt man von vorneherein ein genau gewogenes Silberkorn zu, dessen Gewicht man von der erhaltenen Bleisilberlegierung wieder in Abzug bringt.

Nach dem amerikanischen Verfahren stellt man während des Schmelzens einen oder mehrere starke Eisennägel in die betreffenden Scherben und zieht sie nach dem Herausnehmen der Scherben aus der Muffel vorsichtig heraus.

Die Oberharzer Pottaschenprobe besteht in einem Verschmelzen des nur mit Pottasche gemischten Erzes unter einer Kochsalzdecke in sog. Harzer Bleitiegeln oder Bleischerben in Muffelöfen; sie ist in der Art der Ausführung sehr von der Erzbeschaffenheit abhängig und gibt sehr schwankende Resultate.

Die Schwefelsäureprobe eignet sich am besten für Erze mit viel metallischen Verunreinigungen und mittleren oder niedrigen Bleigehalten. Sie besteht in der Darstellung möglichst reinen Bleisulfates auf nassem Wege und einer Verschmelzung des Rückstandes mit der Beschickung der Freiburger Probe. Als Gefäße verwendet man Tuten oder Harzer Bleitiegel. Auch die belgische Probe kann mit dem Rückstand ausgeführt werden.

Schmelzen mit reinem Cyankalium. Reinere Bleierze (geschwefelte und oxydische, möglichst frei von anderen Schwefelmetallen) können auch durch Schmelzen mit reinem Cyankalium im Porzellantiegel probiert werden, wozu man keinen Ofen braucht, sogar die Temperatur der Berzelius-Spirituslampe ausreicht. 5 g Erz werden mit 15 g gepulvertem Cyankalium gemischt, eine Decke davon gegeben und 10–15 Minuten geschmolzen. Bei oxydischen Erzen und Hüttenprodukten nimmt man das Sechsfache der Einwage von Cyankalium.

Reduktionsprobe. Diese Probe ist für reine, oxydische, bleihaltige Substanzen, wie Bleiglätte, bleihaltigen Herd vom Abtreiben und Erze, wie Cerussit, Pyromorphit u. s. w. anwendbar, ausgenommen solche Materialien, die das Blei als Sulfat enthalten (Anglesit, Röstöfenflugstaub u. s. w.). In letzteren muß das Blei nach der belgischen oder Freiburger Probe bestimmt werden. Eine geeignete Beschickung für Glätte ist nach SCHIFFNER 25 g Glätte, 25 g Soda, 5 g Borax, 0,5 g Holzkohlenpulver, Kochsalzdecke.

II. Gewichtsanalytische Bestimmungen.

Bestimmung des Bleies als Sulfat.

Nach NISSENSON und POHL löst man 1 g Erz in 10–15 ccm Salpetersäure (*D* 1,4), fügt 10 ccm 50 %ige H_2SO_4 hinzu und dampft ab, bis SO_3 -Dämpfe zu entweichen beginnen, nimmt in möglichst wenig Wasser auf, filtriert, wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser, zuletzt mit 50 %igem Alkohol aus, trocknet, bringt den Niederschlag vom Filter, verascht dieses in einem Tiegel nach Befeuchten mit einigen Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure, gibt den Niederschlag hinzu und glüht. Bei Gegenwart von Antimon wird der Niederschlag, nachdem man ihn mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen, vom Filter herab in einen Erlenmeyer gespritzt, in weinsaurem (oder essigsäurem) Ammonium unter Erwärmen gelöst, die noch heiße Lösung filtriert und nach dem Erkalten das Blei wiederum mit Schwefelsäure gefällt.

Außer der Bleisulfatmethode gibt es noch zwei sog. Schnellmethoden, bei der das Blei als Metall, bzw. als Legierung mit Wood-Metall bestimmt wird. Bei der ersten, dem Verfahren von SCHULZ und LOW (*E. M.* 53, 25 [1892]; *B. H. Ztg.* 1892, 473; Low, *Technical methods of ore analysis*, 1905, 123), wird das durch Auskochen mit schwach schwefelsaurer Seignettesalzlösung gereinigte Bleisulfat nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure durch heiße gesättigte Salmiaklösung auf-

gelöst und aus dem Filtrat das Blei durch Aluminium abgeschieden. Es sollen bei dieser Methode aus reinem Bleiglanz 86,4% erhalten werden.

Das Verfahren von C. RÖSSLER (*Z. anal. Ch.* 24, 1 [1885]) beruht auf der Ausfällung des Bleies als Metallschwamm aus einer möglichst reinen (von Cu und Sb freien) Lösung von Chlorblei durch reines metallisches Zink in Granalienform und der Ansammlung des ausgewaschenen Bleies in unter heißem Wasser geschmolzenem, vorher gewogenem Wood-Metall.

III. Maßanalytische Bestimmungen.

Molybdatmethode nach ALEXANDER-LOW (*B. H. Ztg.* 1893, 201; Technical methods of ore analysis, 1905, 113). Sie gründet sich auf die Ausfällbarkeit des Bleies als Bleimolybdat in essigsaurer Lösung, wobei das Ende der Reaktion durch Tüpfeln mit Tanninlösung erkannt wird, die mit dem überschüssig zugesetzten Ammonmolybdat eine gelbe Färbung erzeugt. Bezüglich der Einzelheiten und weiterer maßanalytischer Methoden sei auf die bekannten Lehrbücher von TREADWELL und Lunge-Berl verwiesen.

IV. Elektrolytische Bestimmung.

Unterwirft man eine neutrale oder schwach salpetersaure Bleinitratlösung der Elektrolyse, so scheidet sich das Blei zum Teil als Metall an der Kathode, zum Teil als braunes Peroxyd an der Anode ab. Enthält aber die Lösung genügend freie Salpetersäure, so gelingt es leicht, alles Blei quantitativ als fest anhaftendes Bleiperoxyd an der Anode abzuscheiden. Zur Ausführung bringt man nach TREADWELL die Bleinitratlösung, welche bis zu 0,5 g Blei enthalten darf, in eine CLASSENSCHE Schale, deren innere Wandung mattiert ist, versetzt sie mit 20–30 ccm konz. Salpetersäure, verdünnt auf 150–200 ccm und elektrolysiert mit einem Strom von etwa 0,5–1 Ampère und 2,25 Volt. Führt man die Operation in der Kälte aus, so ist die Fällung in 2½–3 Stunden beendet, dagegen schon in 1–1½ Stunden, wenn die Elektrolyse bei 50–60° ausgeführt wird.

Gewinnung des Bleies.

Die Gewinnung des Bleies aus Erzen und bleihaltigen Hüttenprodukten erfolgt im Großbetriebe ausschließlich auf trockenem Wege. Nasse und elektrolytische Methoden sind zwar vorgeschlagen, haben aber bis jetzt noch keinen Eingang in die Praxis gefunden. Wie schon früher erwähnt, kommt das Blei in bei weitem überwiegender Menge als Bleiglanz vor. Die übrigen Erze, wie Bleicarbonat und Bleisulfat u. a. bedürfen weder einer besonderen Behandlung noch besonderer Apparate, sondern können metallurgisch als geröstete Bleiglanze angesehen werden. Der Bleiglanz wird nach den folgenden drei Hauptverfahren verhüttet:

1. Das Röst- und Reaktionsverfahren, bei welchem man den Bleiglanz durch unvollständige Röstung in ein Gemenge von Schwefelblei, Bleioxyd und Bleisulfat verwandelt und alsdann die Temperatur so hoch steigert, daß Bleioxyd und Bleisulfat das Schwefelblei unter Bildung von metallischem Blei und schwefeliger Säure zersetzen.

2. Röst- und Reduktionsverfahren, bei welchem das Blei durch vollständige Röstung zum größten Teil in Bleioxyd übergeführt und letzteres einem reduzierenden Schmelzen mit Koks oder Holzkohle unterworfen wird. Die bei der Röstung gebildeten, verhältnismäßig geringen Mengen von Bleisulfat werden entweder gegen Ende der Röstung in Bleisilicat verwandelt, aus welchem man im Schmelzofen mit Hilfe von Eisenoxyd das Blei ausscheidet, oder sie werden im Schmelzofen wieder zu Bleisulfid reduziert, welches sich mit Schwefeleisen zu einer Schwefeleisen-Schwefelbleiverbindung, dem sog. Bleistein vereinigt, aus welchem das metallische Blei durch Eisen ausgefällt wird.

3. Die Niederschlagsarbeit, bei welcher der Bleiglanz bei hoher Temperatur durch metallisches Eisen zersetzt wird, wobei sich Blei und Bleistein bilden.

Außer den genannten drei Hauptmethoden gibt es noch einige andere, die indessen über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen sind. Hierher gehört die Darstellung von metallischem Blei durch Einblasen von Wind in geschmolzenen Bleiglanz (*E. M.* 1902, 574), wobei sich die Hälfte des Bleies reduzieren und, bei Verhüttung reicher Bleiglanze, die erzeugte Hitze nahezu ausreichend sein soll, die

andere Hälfte des Bleies als Sulfid zu verflüchtigen. Das vorhandene Silber soll dabei fast vollständig in das reduzierte Blei eingehen. Auch eine elektrolytische Reduktion von Blei aus Bleiglanz ist vorgeschlagen worden (*Electrochem.* 1902, I, 18).

Bezüglich der Auswahl unter den vorgenannten Hauptverfahren richtet man sich nach der Menge und Beschaffenheit der fremden Beimengungen des Erzes, nach der Art des zur Verfügung stehenden Brennmaterials, den Arbeitslöhnen und sonstigen lokalen Verhältnissen.

Die Röst- und Reaktionsarbeit erfordert rohes Brennmaterial und eignet sich nur für hochhaltige Bleiglanze, da größere Mengen fremder Körper die Reaktion von PbO und $PbSO_4$ auf Schwefelblei beeinträchtigen. Besonders schädlich ist ein Gehalt an Kieselsäure, welche sich beim Rösten mit Bleioxyd zu einem leichtflüssigen Silicat vereinigt, das sich mit dem Schwefelblei nicht umsetzt, wodurch die Reaktion gestört und infolgedessen das Bleiausbringen vermindert wird.

Die Niederschlagsarbeit verlangt verkohlte Brennstoffe und einen Zuschlag von Eisen oder eisenhaltigen Materialien. Sie ist nur für reiche Erze mit wenig fremden Schwefelmetallen anwendbar, da letztere eine Erhöhung des Eisenverbrauches und eine Verunreinigung des Bleies zur Folge haben. Ein Gehalt an Erden und Kieselsäure ist unschädlich, ein solcher an Kupfer vorteilhaft, da sich dieser mit einem Teil des Silbers im Stein ansammelt. Die Vorteile dieses Verfahrens sind der Wegfall der Erzröstung und eine verhältnismäßig geringe Verflüchtigung von Silber. Dem stehen aber die großen Nachteile eines hohen Brennmaterialverbrauches, eines langsamen Ofenganges und außerdem die hohen Verarbeitungskosten der großen dabei fallenden Steinmengen gegenüber. Die Niederschlagsarbeit wird in ihrer Reinheit wohl kaum noch ausgeführt, und daher kann auf eine Behandlung derselben im folgenden verzichtet werden. Dagegen findet beim gewöhnlichen Bleischmelzen neben anderen Reaktionen mehr oder weniger auch eine Zerlegung des Bleisulfides durch Eisen statt.

Die Röst- und Reduktionsarbeit ist für alle Erze anwendbar, besonders auch für kieselsäurereiche und unreine Erze, die nach dem vorher genannten Verfahren nicht verhüttet werden können.

1. Die Röst- und Reaktionsarbeit.

Die Röst- und Reaktionsarbeit wird in Flammöfen oder Herden ausgeführt, wobei in beiden Fällen bleireiche Rückstände entstehen, die meistens durch besondere Arbeiten zugute gemacht werden. In beiden Fällen findet eine reichliche Bleiverflüchtigung statt, so daß in gut geleiteten Betrieben mit dem Ofen ein ausgedehntes Kanal- und Kondensationssystem in Verbindung steht.

a) Röst- und Reaktionsarbeit in Flammöfen.

Da die Bleiausscheidung, wie früher erwähnt, auf der gegenseitigen Zersetzung des oxydierten und des unveränderten geschwefelten Teils der Charge beruht, so ist, um das angestrebte Verhältnis zwischen Schwefelblei einerseits und Bleioxyd und Bleisulfat andererseits herzustellen, eine sorgfältige Röstung erforderlich, die im Flammofen nur erreicht werden kann, wenn die Erze eine gewisse Korngröße nicht überschreiten. Größere Erze werden daher durch Walzen oder andere Zerkleinerungsmaschinen auf die geeignete Korngröße gebracht. In allen Fällen umfaßt der Flammofenprozeß zwei Perioden, die Oxydations- und die Reaktionsarbeit, die unmittelbar aufeinander folgend in demselben Ofen ausgeführt und zum Zweck eines besseren Bleiausbringens verschiedene Male wiederholt werden müssen.

Zur Ausführung der Oxydation breitet man die mit Schliechen untermengten gröberen Erzteile auf der Sohle des Flammofens in einer mäßig hohen Schicht aus und röstet unter häufigem Umkrählen bei allmählich gesteigerter Temperatur, bis das beabsichtigte Verhältnis zwischen Bleioxyd, Bleisulfat und Schwefelblei annähernd erreicht ist. Die geeignete Rösttemperatur ist $500-600^{\circ}$. Die Temperatur und die Zeitdauer der Röstung ist nicht für alle Erze gleich. Reine Bleiglanze müssen, um vorzeitige Sinterung zu vermeiden, bei niedriger Temperatur geröstet werden, bei Gegenwart von Pyrit, Blende oder Kalkstein kann man die Röstung beschleunigen.

In der zweiten Periode, der Reaktionsperiode, wird die Temperatur so weit gesteigert, daß die Reaktion zwischen den oxydierten und den geschwefelten Bestandteilen der Charge eintritt. Hierbei soll die Masse nur in einen breiigen, nicht aber vollständig flüssigen Zustand übergehen, da sonst die Zersetzung unvollkommen ist; bei Erzen von leichtschmelziger Beschaffenheit ist es üblich, die Masse durch Zuschlag von Kalk anzusteifen. Bezüglich des Einflusses fremder Bestandteile beim Röst-Reaktionsverfahren ist folgendes zu bemerken:

Quarz, Ton und andere Silicate sind wegen ihrer Neigung, Bleisilicat zu bilden, schädlich, da letzteres auf die übrigen in der Charge enthaltenen Bleiverbindungen während der Reaktionsperiode nicht nur nicht zersetzend einwirkt, sondern im Gegenteil diese Körper mit einer indifferenten Hülle überzieht. Die praktische Grenze des Kieselsäuregehaltes liegt bei 4%, aber schon wesentlich kleinere Mengen Kieselsäure machen sich bereits bemerkbar.

Kalkstein und Dolomit wirken in geringen Mengen, bis zu 10 oder 12% vorteilhaft, da sie in der Reaktionsperiode einem Schmelzen der Charge entgegenwirken. In größeren Mengen beeinträchtigen sie wie alle indifferenten Körper die innige Berührung und somit die gegenseitige Einwirkung der Bleiverbindungen.

Baryt und Flußspat verhalten sich indifferent, bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Körper wird die Charge leichtschmelziger. Ein geringer Gehalt der Erze an Schwefelkies wirkt insofern günstig, als er beim Abrösten die Bildung von Bleisulfat befördert und das gebildete Eisenoxyd in der Reaktionsperiode zum Ansteifen der Masse beiträgt, dagegen sind größere Mengen, mehr als 10–12%, schädlich, da sie zu Steinbildung Veranlassung geben.

Kupferkies verhält sich beim Rösten ähnlich wie Schwefelkies, wirkt aber wegen Verunreinigung des Bleies durch Kupfer ungünstig auf seine Qualität. Blende wird beim Rösten teilweise in Oxyd und Sulfat verwandelt. Ein großer Teil bleibt aber unzersetzt. In Mengen bis zu 4–5% befördert Blende den Röstprozeß, in Mengen über 10–12% wirkt sie durch Verlangsamung der Reaktionen und Verringerung des Bleiausbringens schädlich.

Schwefelantimon ist selbst in kleinen Mengen, 2–3%, die schädlichste der im Bleiglanz vorkommenden Verunreinigungen, da es wegen seiner Leichtschmelzigkeit zu Sinterungen in der Röstperiode Anlaß gibt, wegen seiner Leichtflüchtigkeit die Verflüchtigung des Bleies befördert. Außerdem geht ein Teil des Antimons in das Blei ein, wodurch dasselbe hart wird. Arsen schädigt wie Antimon die Qualität des erzeugten Bleies, disponiert es zur Verflüchtigung und gibt außerdem zur Bildung von arsenreichen Nebenprodukten, den sog. Speisen, Veranlassung. Der Silber- und Goldgehalt der Erze geht vorwiegend in die ersten Portionen des bei der Reaktion sich ausscheidenden Bleies über.

Bleisulfat und Bleicarbonat wirken durch Abkürzung der Röstzeit sehr günstig.

Klassifikation der Flammofenprozesse.

In älteren Hüttenkunden unterscheidet man 3 Hauptprozesse, den Kärntener, den Englischen und den Tarnowitzer Prozeß, von denen indessen nur der zweite noch im Großbetriebe ausgeführt wird.

Beim Kärntener Prozeß arbeitete man mit kleinen Chargen bei möglichst niedriger Temperatur mit der Absicht, annähernd auf je 1 Mol. Schwefelblei 1 Mol.

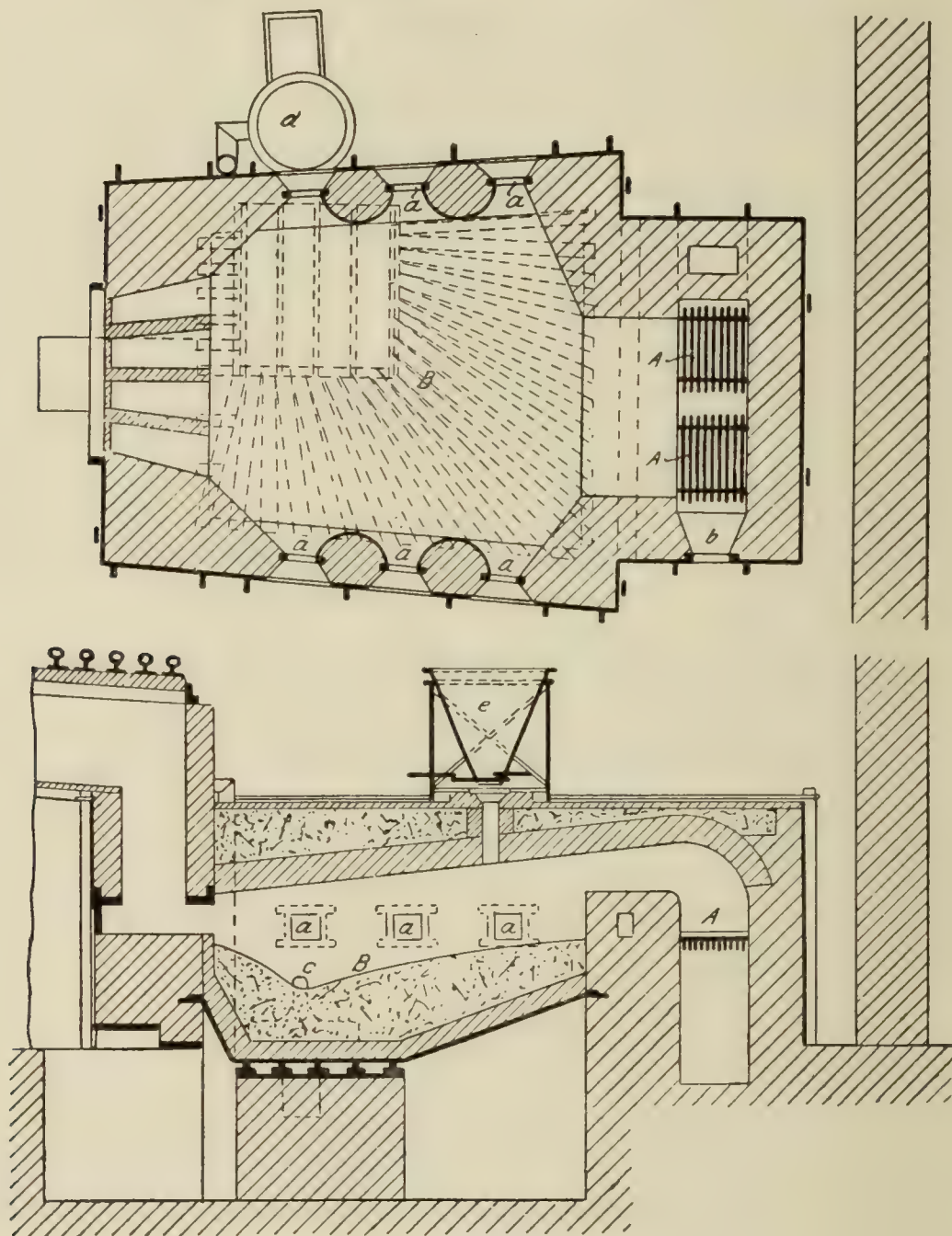
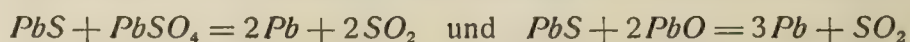


Abb. 258 und 259. Flintshireofen nach COLLINS.

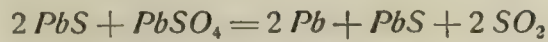
$PbSO_4$ und 2 Mol. PbO zu erzeugen, so daß der Prozeß nach den Formeln



verläuft. Der Kärntener Prozeß war nur für reine reiche Erze geeignet; er gestattete ein gutes Ausbringen und lieferte ein sehr reines Blei, verursachte aber einen hohen Aufwand von Brennmaterial und Arbeitslöhnen. Die Entbleiung der Rückstände erfolgte im Ofen im Anschluß an die Reaktionsperiode mit Hilfe von Kohle.

Der Englische oder Flintshireprozeß bezweckt die Erzielung großer Produktionen bei geringem Brennstoffaufwand; er arbeitet daher mit größeren Chargen bei höherer Temperatur und kürzerer Röstzeit, so daß auf 1 T. Bleisulfat

2 T. unverändertes Bleisulfid entfallen. Die Reaktion vollzieht sich demnach nach der Gleichung:



Die Bleiverflüchtigung ist wegen der hohen Temperatur bedeutend. Die Entbleiung der Rückstände erfolgt in kleinen Schachtofen.

Der Tarnowitzer Prozeß. Das Wesen der Tarnowitzer oder schlesischen Methode besteht in der Verarbeitung großer Chargen bei langsamer Röstung und niedriger Rösttemperatur. Die bleireichen Rückstände werden im Schachtofen verschmolzen.

Auf eine Darstellung des Kärntener Verfahrens, das in Bleiberg, Belgien und in den Vereinigten Staaten in Anwendung stand, kann hier verzichtet werden, da der Prozeß veraltet ist.

Das englische Verfahren steht noch in England und Spanien in Anwendung. Bei dem englischen oder Flintshireofen ruht der Herd, einer besseren Kühlung wegen, auf einem Gewölbe oder wird von eisernen Trägern oder Schienen getragen. Das äußere Mauerwerk besteht aus gewöhnlichen Ziegeln; alle der Hitze ausgesetzten Teile sind mit feuerfestem Futter ausgekleidet. Die dem Werke von COLLINS, „The Metallurgy of Lead“ entnommenen Abb. 258, 259 und 260 stellen die zu Coueron angewandte Konstruktion dar.

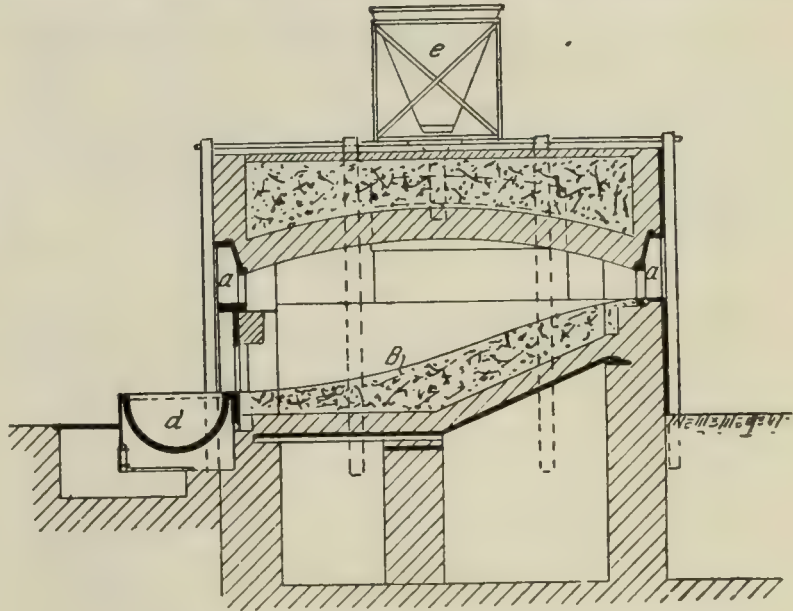


Abb. 260. Flintshireofen nach COLLINS.

Der Ofen hat den üblichen trapezförmigen Grundriß und ist auf jeder langen Seite mit 3 Arbeitstüren *a* versehen. Feuerung *A* und Herd *B* sind von einem flachen Gewölbe überspannt, welches einen Trichter *e* zum Einbringen der Erze enthält. Aus der Abb. 258 ersieht man, was übrigens auch schon bei früheren Konstruktionen der Fall war, daß die Mitte des Rostes nicht mit der Mitte des Herdes zusammenfällt, sondern mehr nach der Rückseite des Ofens zu liegt, um den Sumpf der direkten Bestrahlung durch die Ofenflamme zu entziehen. Der eigentliche Herd ist 150–300 mm dick und besteht aus den bei dem Prozeß fallenden grauen Schlacken. Zur Herstellung desselben sind etwa 5 t erforderlich, der Aschenfall ist auf der Rückseite vollständig offen; häufig läßt man die Asche ins Wasser fallen und glaubt, daß der entwickelte Wasserdampf einen Ausgleich der Hitze im Ofen bewirkt. Die Feuerbrücke ist mit Luft gekühlt, der Kessel zur Aufnahme des Bleies *d* ist auf der Vorderseite vor der 3. Arbeitstüre angeordnet, wo er der Hitze am wenigsten ausgesetzt ist.

Die im Flintshireofen verarbeiteten Erze enthalten 75–80% Blei, und die üblichen Chargen wiegen 1050 kg (zu Coueron 1350 kg). Die Erze werden nach dem gewöhnlichen englischen Verfahren zunächst bei geöffneten Türen und niedriger Temperatur 1½–2 Stunden geröstet, wobei etwa ⅓ des Bleies hauptsächlich zu PbO oxydiert wird. Alsdann wird der Rost entschlackt und mit frischen Kohlen beschickt, die Schieber werden ein wenig geöffnet, die Vordertüren geschlossen, und es wird durch die rückseitigen Türen die Charge stark durchgerührt, wobei sich viel Blei im Sumpf ansammelt. Diese Reaktionsperiode dauert ½ Stunde. Hierauf feuert man stark bei geschlossenen Türen und geöffneten Schiebern während ½ Stunde, um die ganze Charge in dem Sumpf niederzuschmelzen. Nach Beendigung dieser Periode wird die Charge durch Öffnen aller Türen abgekühlt und eine Schaufel gelöschten Kalks eingeworfen. Nach dem Ansteifen mit Kalk werden die im teigigen Zustande befindlichen Rückstände auf den geneigten Teil des

Herdes nahe der Feuerbrücke zurückgeschoben. Dieser Teil des Prozesses dauert gleichfalls $\frac{1}{2}$ Stunde. Hierauf folgt eine zweite, etwa 20 Minuten dauernde Röstung und eine zweite Reaktions- und Niederschmelzperiode von 30–40 Minuten Dauer. Am Ende des Prozesses, der etwa 5 Stunden erfordert, sticht man das Blei in den Kessel ab und zieht die Rückstände aus. Die Folge und Dauer der einzelnen Operationen ist auf verschiedenen Werken verschieden. Bei ärmeren Erzen fügt man noch eine dritte Röst- und Schmelzperiode hinzu, so daß der Prozeß, einschließlich des Ausziehens der Schlacke, Reinigen des Herdes und Ausbreiten der Charge 7 Stunden erfordert. Unter normalen Verhältnissen werden aber 2 Chargen in 12stündiger Schicht von 2 Schmelzern und einem Hilfsarbeiter verarbeitet. Das in dem Kessel vor dem Ofen befindliche Blei wird der Abkühlung überlassen, wobei

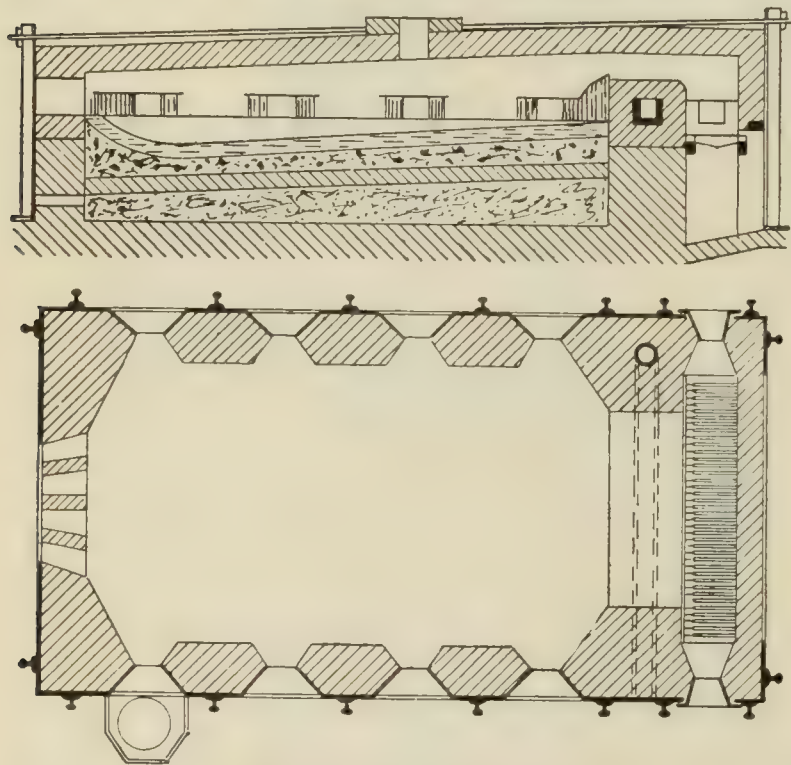


Abb. 261. Tarnowitzer-Ofen.

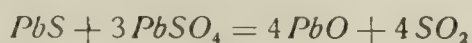
sich eine beträchtliche Menge hauptsächlich aus Schwefelblei bestehender Krätze abscheidet. Die Absonderung derselben wird durch Einrühren von Kohlenklein und heißer Asche befördert. Zu Coueron (Frankreich), wo reiche sardinische Erze in den oben beschriebenen Öfen verhüttet wurden, änderte man den Prozeß nach Tarnowitzer Muster ab, indem man ihn bei niedrigerer Temperatur ausführte, so daß die Charge nicht zum Schmelzen kam. Die spanischen Öfen, wie sie beispielsweise auf der bedeutenden Hütte San Luis in Linares in Betrieb stehen, zeigen eine von der üblichen ziemlich stark ab-

weichende Form mit nur einer Arbeitstür und einer rechtwinklig zur Herdachse eintretenden Flamme. Eine Abbildung derselben findet sich in SANCHEZ Y MASSIA, *Metalurgia del Plomo*, 1893.

Die Abmessungen eines normalen Flintshireofens sind nach COLLINS in mm: Herdlänge 3657, Herdbreite an der Feuerbrücke 1067, am Fuchs 1219, in der Mitte 2896, Rostlänge 1372, Rostbreite 762, Länge der Feuerbrücke 1067, Höhe der Feuerbrücke über dem Herd 305, Höhe des Gewölbes über der Feuerbrücke 229. Das Verhältnis der Rostfläche zur Herdfläche ist 1:10, die Herdfläche beträgt 8,78 qm.

Der Tarnowitzer Prozeß kann als ein im englischen Ofen mit großen Einsätzen ausgeführter Kärntener Prozeß angesehen werden, bei welchem die letzte Periode, die Reduktion der Rückstände, nicht im Ofen selbst, sondern in besonderen Schachtöfen ausgeführt wird. Durch die Anwendung großer Öfen erzielt man dabei die Vorteile des englischen Prozesses, große Produktion und Ersparnis an Brennstoff und Löhnen, während man durch Einhaltung einer niedrigeren Temperatur in der Reaktionsperiode ein reines Blei bei geringeren Verlusten erhält. Allerdings ist die Menge der Rückstände bedeutender als beim englischen Prozeß, was aber gegenüber den größeren Bleiverlusten und der Unreinheit des Bleies das

geringere Übel bedeutet, vorausgesetzt, daß der zur Schachtofenarbeit erforderliche Koks nicht zu teuer ist. Die Ausführung des Prozesses erfolgte in dem in Abb. 261 dargestellten Ofen von rechteckiger Form, der mit 4 Arbeitsöffnungen auf jeder Seite versehen ist. Der Herd ist bei 2,77 m Breite 5,07 m lang und wurde aus Flammofenrückständen, welche unter Einmengen von Kalk bis zum Teigigwerden erhitzt wurden, hergestellt. Die zu Tarnowitz verhütteten Erze enthielten etwa 70 % Blei mit 5 % Zink als Zinkblende und geringe Mengen Pyrit, Spateisenstein, Kalkspat, Dolomit, Zinkspat und waren frei von *Cu*, *As* und *Sb*. Der Einsatz betrug 2500–2750 kg. Die Erze wurden in einer 8–10 cm hohen Schicht bei dunkler Rotglut unter 8–10maligem Wenden 4 Stunden lang geröstet. Hierauf folgte die im ganzen etwa 7 Stunden dauernde Reaktionsperiode, während welcher die Masse bei gesteigerter Hitze und fleißigem Durchrühren zum Erweichen gebracht wird. Einem Flüssigwerden der Massen beugt man durch Einrühren von Kalk vor. In der Reaktionsperiode setzt man außerdem zur Abkürzung derselben mehrere 100–600 kg bleioxydhaltige Produkte zu. Von dem Bleigehalt der Erze wurden etwa 60–65 % ausgebracht. Die 40–56 % Blei enthaltenden Rückstände machten 25–35 % der Beschickung aus. Sie wurden, wie oben erwähnt, im Schachtofen verhüttet. Bezüglich der Einzelheiten des Prozesses sei auf SCHNABELS Metallhüttenkunde und die Preußische Zeitschrift 32, 94 und 34, 292 verwiesen. Da der Tarnowitzer Prozeß an seiner klassischen Stätte, der Friedrichshütte, dem Röst- und Reduktionsverfahren nach HUNTINGTON-HEBERLEIN hat weichen müssen, so hat das Verfahren viel von seiner früheren Bedeutung verloren. Auf die Anwendung des Tarnowitzer Prozesses zu Bleiberg bei Montzen in Belgien sei hier nur hingewiesen, ebenso auf den sog. französischen Prozeß, bei dem durch sehr langsame Röstung bei niedriger Temperatur ein Überschuß an Bleisulfat gebildet wird, so daß die Zersetzung in der Reaktionsperiode nach der Gleichung



unter Bildung von *PbO* erfolgt, zu dessen Reduktion Holzknüppel oder magere Steinkohlen eingemengt werden.

b) Röst- und Reaktionsarbeit in Herdöfen.

Diese zeichnet sich vor den Flammofenprozessen durch größere Einfachheit, billigere Herstellung und Erhaltung der Öfen, namentlich aber durch einen geringeren Brennmaterialverbrauch und die Möglichkeit, minderwertige Brennstoffe zu verwenden; aus. Ferner besitzen die Herde gegenüber den Flammöfen den großen Vorzug, daß sie ohne großen Zeit- und Brennmaterialverlust in und außer Betrieb gesetzt werden können. Dagegen ist die Bleiverflüchtigung größer und sind besondere Vorrichtungen zum Abziehen und Kondensieren der Gase erforderlich, da sonst das Arbeiten an den Herden wegen der erzeugten Bleidämpfe zu Bleikrankheit Anlaß gibt. Für silberreiche Erze ist der Herdprozeß wegen der starken Silberverflüchtigung besonders ungeeignet.

Die Herde sind niedrige Öfen, bei welchen die Charge in Berührung mit rohem oder verkohltem Brennstoff dem Röstreaktionsverfahren unterworfen wird. Indessen unterscheidet sich der Herdprozeß vom Flammofenprozeß wesentlich dadurch, daß Röstung und Reaktion gleichzeitig vonstatten gehen und außerdem auch eine direkte Reduktion des gebildeten Bleioxyds durch den glühenden Brennstoff stattfindet. Das in die Öfen gebrachte Erz erleidet nämlich über der Form eine Abröstung, worauf bei seinem Niedergehen in der heißen Formgegend die Reaktion von Blei-

oxyd und Bleisulfat auf das unzersetzte Schwefelblei bzw. die Reduktion des Bleioxyds durch Kohle stattfindet. Die Mischung von Brennstoff und Erz schwimmt dabei auf einem Bad von geschmolzenem Blei, mit welchem der Herd gefüllt sein muß, um die Bildung von Krusten zu vermeiden. Die Erze sollen Erbsen- bis Haselnußgröße haben; feines Erz gibt Anlaß zu vermehrter Flugstaubbildung und muß daher vor dem Aufgeben agglomeriert werden. Der Herdbetrieb erfordert Maschinenkraft und Gebläse.

Die typische Form der neueren schottischen Herdöfen ergibt sich aus Abb. 262 und 263, die die in Leadhills (Schottland) angewandte Konstruktion darstellt. Den Boden des Ofens bildet der eigentliche Herdkasten, ein in einem Stück gegossener Kasten von 559 mm Länge, 762 mm Breite und 152 mm Tiefe, der während des Betriebes beständig mit Blei gefüllt ist. Auf dem Kasten ist der eigentliche Schmelzherd mittels schwerer Gußeisenstücke, den sog. „Stones“ aufgebaut. Auf den Kasten schließt sich auf der Vorderseite die entweder mit ihm aus einem Stück oder auch für sich gegossene Herdplatte an, die eine Rinne zur Abführung des geschmolzenen Bleies in den vor dem Ofen stehenden Kessel enthält; an der Rückseite des Ofens

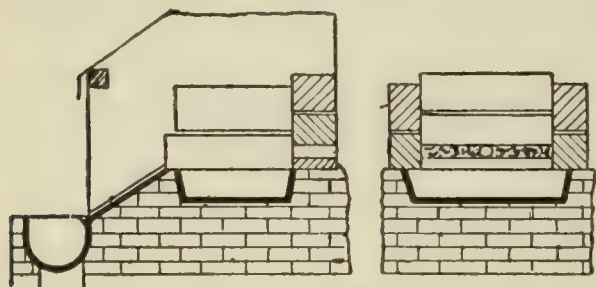


Abb. 262 und 263. Schottischer Herdofen.

befindet sich die Form zur Einführung des Gebläsewindes. Der vor dem Herde liegende Kessel hat eine Scheidewand, die am Boden durchbohrt ist, damit die auf dem Blei sich bildenden Krätzen in der großen Abteilung schwimmend zurückbleiben, während das reine Blei von unten in die kleinere Abteilung tritt, von wo sie in Zwischenräumen ausgekellt wird.

Die schottischen Öfen stehen in Leadhill seit Jahrhunderten in Betrieb. Die neueren Konstruktionen, wie die oben beschriebenen, zeichnen sich gegenüber den älteren durch Verwendung besonders schwerer Gußeisenstücke zu den Wänden des Ofens aus, wodurch man erreicht hat, daß der Betrieb, der früher wegen Heißwerdens des Ofens alle 8–12 Stunden unterbrochen werden mußte, jetzt eine Woche lang, gewöhnlich von Montag bis Sonnabend, ohne Unterbrechung fortgehen kann.

In amerikanischen Ofenkonstruktionen ist man in dieser Beziehung noch weiter gegangen, indem man die Ofenwände oberhalb des Herdkastens hohl anfertigte und durch Luft oder Wasser kühlt. Der amerikanische Ofen mit Luftkühlung, der sog. Rossie-Herd, stand früher zu Rossie im Staate New York in Anwendung, wurde aber wieder aufgegeben, da die in den hohlen Ofenwänden vorgewärmte Gebläseluft eine heftige Bleiverflüchtigung verursachte.

Der amerikanische Ofen mit Wasserkühlung ist in Abb. 264 und 265 dargestellt. In diesen ist *a* der mit geschmolzenem Blei gefüllte Herdkasten aus Gußeisen, welcher etwa 1250 kg Blei faßt. Über demselben steht der die Rückwand und die Seitenwände des Ofens bildende, gleichfalls aus Gußeisen hergestellte Wasserkasten, der drei Formen für die Zuführung des Gebläsewindes enthält. Die Formenebene befindet sich 25–75 mm über dem Niveau des geschmolzenen Bleies. Das aus den Erzen ausgeschmolzene Blei fließt, sobald der Herd gefüllt ist, durch die Rinne *e* in den gußeisernen Kessel *g*. Das Kühlwasser tritt in den Wasserkasten durch das Rohr *b* ein und verläßt ihn durch *c*. Hinter dem Wasserkasten ist der Windkasten *d* angebracht, in welchen der durch einen Blower erzeugte Wind eingeführt wird. Über dem Ofen ist eine in der Abbildung nicht wiedergegebene Haube angeordnet, um die Bleidämpfe abzuleiten. Als Brennmaterial wird in den

amerikanischen Öfen Holz oder Holzkohle, vorzugsweise letztere, verwendet. Die Leistung beträgt etwa 4 englische tons in 24 Stunden. Diese Öfen stehen in Missouri für die Verarbeitung reiner, silberarmer Bleiglanze in häufiger Anwendung.

Nach COLLINS sollen die amerikanischen Öfen mit Wasserkühlung über die neueren schottischen Öfen mit schweren Gußstücken keinen besonderen Vorzug haben, da die Unterhaltungs- und Reparaturkosten dieselben seien. Bei Knappheit an Kühlwasser sind die amerikanischen Öfen natürlich nicht anwendbar.

Außer den genannten beiden gebräuchlichen Herdöfen ist noch der sog. Jumbo- oder Moffetofen zu erwähnen, der einen teils durch Luft, teils durch Wasser gekühlten Doppelherd darstellt und auf den Werken der PICHER LEAD CO. zu Joplin in Anwendung steht, hier aber übergangen werden kann, da er nur dort brauchbar ist, wo neben Blei direkt Bleifarben hergestellt werden sollen.

Die Arbeitsweise ist in den genannten Herdöfen mehr oder weniger die gleiche. Man füllt den erhitzten Herdkasten zum Teil mit flüssigem Blei und entzündet auf dem Bleibad ein Kohlenfeuer. In den mit glühendem Brennstoff gefüllten Herd gibt man alsdann Rückstände einer früheren Schmelzperiode mit 5–15 kg Erz auf. Die Charge wird bald rotglühend. Blei scheidet sich aus und sammelt sich auf dem Boden des Herdes. Hierauf setzt man mehr Erz zu und sorgt durch Wuchten des Herdinhaltes mit einer eisernen Stange dafür, daß die Beschickungssäule offen bleibt und die Hitze sich gleichmäßig durch die ganze Masse verteilt. Halbgeschmolzene Klumpen werden auf die Arbeitsplatte gezogen, die reichen Rückstände werden von der Schlacke abgeschlagen und in den Ofen zurückgegeben. Man gibt von neuem Erz und Brennstoff auf und fährt so fort, bis der Herdtiegel mit Blei gefüllt ist und der normale Betrieb beginnt. Die regelmäßigen Chargen

erfolgen in Zwischenräumen von etwa 5 Minuten. Jede Charge besteht aus einer Schaufel Kohle, welche man über die auf dem Bleibad schwimmenden Rückstände ausstreut und besonders gegen die Rückwand nahe der Form wirft, und 10–15 kg Erz, das mit $1\frac{1}{2}$ –2% Kalk gemischt und gründlich angefeuchtet wird. Nach jeder Charge überläßt man den Ofen etwa 3 Minuten sich selbst. Hierauf führt ein Arbeiter eine Stange in das Bleibad ein und hebt die unter dem Brennstoff liegende Kruste, während der zweite sie mittels einer langstieligen Schaufel auf die Arbeitsplatte auszieht. Hierauf bricht man die halbgeschmolzenen Massen auf, wirft die Schlacke bei Seite und gibt das halbzersetzte Erz mit ein wenig Kalk wieder auf. Jeder Herd setzt in 24 Stunden bei 77% igen Erz etwa $6\frac{1}{2}$ –7 tons Erz durch und bringt etwa 4 tons Blei bei einem Kohlenverbrauch von 10–12% vom Gewicht des verarbeiteten Erzes aus. Die erzeugte Schlacke wird zerschlagen, durch Handscheidung von eingeschlossenem Blei und halbzersetztem Erz getrennt und dann in besonderen Schlackenöfen verschmolzen. Eine Schlacke von Leadhills (*E. M.* 1895, 23. Februar) enthielt nach

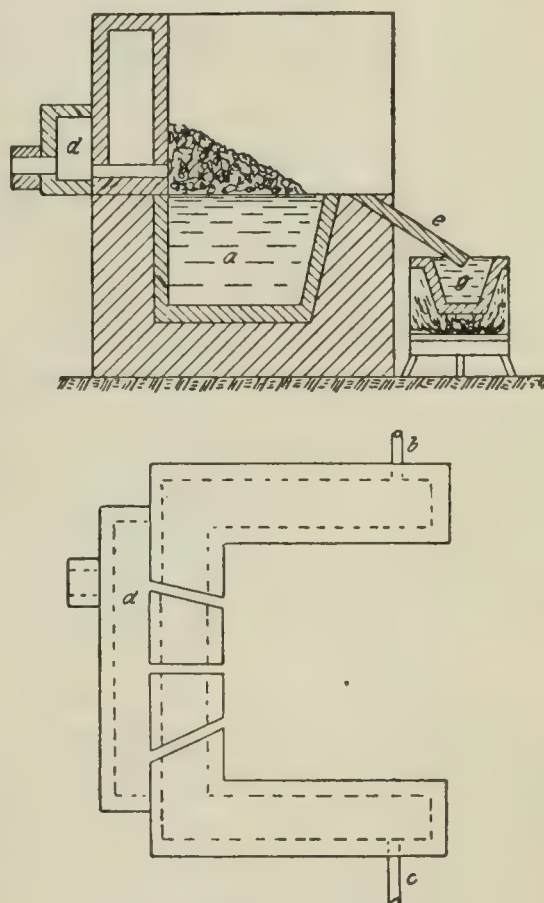


Abb. 264 und 265.
Amerikanischer Ofen mit Wasserkühlung.

der Handscheidung 5,63 % PbS , 10,36 % $PbSO_4$, 34,88 % PbO (im ganzen 34,8 gebundenes Pb), 4,10 % CaO , 0,95 % Zn , 18,20 % $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ und 26,00 % SiO_2 .

In einem Werk Nordenglands (*E. M.* 1905, 6. Juli) erhielt man bei einem Kostenaufwand von 10 s 2 d ein direktes Ausbringen von 56 % Blei; 9 % Blei gingen in den Flugstaub und 15 % in die Schlacke.

Amerikanische Öfen stehen in den FEDERAL SMELTING WORKS zu Alton (INGALLS, 1906, 38) im Staate Illinois in Anwendung. Sie haben einen Herdkasten von 1219×609 mm Querschnitt bei 304 mm Tiefe und gußeiserne „Water jackets“ für Rück- und Seitenwände. Jeder Herd hat für die Windzuführung 8 Formen von 25 mm Durchmesser, die 50 mm über der Oberfläche des Bleibades in den Herd einmünden. Als Brennmaterial wird Koks benutzt, der Koksverbrauch beträgt 8 %. Jeder Ofen wird von zwei Arbeitern pro 8stündige Schicht bedient und liefert aus 80 % igem Erz etwa 9 t Blei in 24 Stunden. Das Besondere der Anlage in Alton ist die Sorgfalt, die man der Kondensation des Flugstaubes angedeihen läßt. Die Gase werden durch eine eiserne Haube abgezogen und durch ein Sammelrohr einer Flugstaubkammer von 457 m Länge und 3×3 m Querschnitt zugeführt. Hinter dieser Kammer steht ein Ventilator von 2830 cbm Leistung pro Minute, welcher die Gase in eine Filteranlage drückt. Letztere enthält 1500 baumwollene Säcke von 7616 mm Länge und 457 mm Durchmesser. Flugstaub und Schlacken werden in später zu erörternder Weise durch Schachtofenarbeit zu Gute gemacht. Das direkte Ausbringen in den genannten Herden beträgt 70 % des vorgelaufenen Bleies und die Menge der produzierten grauen Schlacke etwa 25 % des Erzgewichtes. Etwa gleiche Mengen Blei gehen in die Schlacke und den Flugstaub ein. Das Gesamtausbringen soll angeblich unter Berücksichtigung der im Schachtofen aus Flugstaub und Schlacke wiedergewonnenen Bleimengen 98 % des Vorlaufes betragen.

Bezüglich der Vor- und Nachteile der Herdöfen gegenüber den Flammöfen ist schon früher berichtet. Herdöfen sind besonders am Platze in abgelegenen Gegenden mit billigen Arbeitskräften und teurem Brennmaterial, besonders auch in solchen Fällen, wo die Erzversorgung unregelmäßig ist. In verkehrsreichen Gegenden mit billigem Koks und regelmäßiger Erzzufuhr werden beide, sowohl das Herd- als das Flammofenverfahren den neueren Röst-Reduktionsmethoden nach HUNTINGTON-HEBERLEIN weichen müssen, wie das in Tarnowitz geschehen ist.

Auf den gleichfalls in Herden ausgeführten BARTLETT-Prozeß soll, da dieser vorzugsweise zur Darstellung von weißer Farbe dient, an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

2. Das Röst- und Reduktionsverfahren.

Es ist, wie früher erwähnt, für alle Erze geeignet und stellt die bei weitem verbreitetste Bleigewinnungsmethode dar, besonders seit sie durch Einführung des Verblaseverfahrens außerordentlich verbilligt worden ist. Das Röst-Reduktionsverfahren zerfällt in zwei getrennte Operationen, die Röstung und die reduzierende Schmelzung. Der Zweck der Röstung ist, den Schwefel sowie etwa vorhandenes Arsen und Antimon soweit als möglich zu entfernen und das vorhandene Blei möglichst vollständig in Bleioxyd zu verwandeln. Hierbei ist die Bildung geringer Mengen $PbSO_4$ unvermeidlich, welches, in Schachtofen zu PbS reduziert, zur Bildung von Stein Anlaß geben würde. Man sucht daher in den meisten Fällen das $PbSO_4$ gegen Ende der Röstung in Bleisilicat zu verwandeln.

a) Die Röstung.

Chemische Reaktionen beim Röstprozeß. Die der Röstung zu unterwerfenden Bleierze stellen gewöhnlich ein mehr oder weniger fein zerkleinertes oder schlechförmiges Gemenge von Bleiglanz mit Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Quarz und anderen Gangarten dar. Die bei der Röstung eintretenden Reaktionen sind folgende: Zunächst wird bei allmählich steigender Temperatur $\frac{1}{3}$ des im Schwefelkies enthaltenen Schwefels abdestilliert und verbrennt mit blauer Flamme zu SO_2 , welches sich im Kontakt mit dem Luftsauerstoff, der heißen Ofencharge und den Ofenwänden teilweise zu SO_3 oxydiert. Hierauf tritt nach und nach die Oxydation der Schwefelmetalle ein, wobei sich der Schwefel der Schwefelmetalle in schwefelige Säure verwandelt und die betreffenden Metalle oxydiert werden; auch das hierdurch entstandene SO_2 geht teilweise in SO_3 über. Ein Teil des gebildeten SO_3 bildet mit den Metalloxyden Sulfate. Bei gesteigerter Hitze zersetzen sich die Sulfate in folgender Ordnung: *Fe*, *Cu*, *Ag* und *Zn*. Die Sulfate des *Fe* und *Cu* werden in Oxyde und SO_3 , bzw. $SO_2 + O$ zerlegt. Das Silbersulfat bleibt unverändert, bis das gesamte Eisensulfat und nahezu das gesamte Kupfersulfat zersetzt ist, worauf es in metallisches Silber, schwefelige Säure und Sauerstoff zerfällt. Zinksulfat bleibt bei gewöhnlicher Rösttemperatur fast unverändert, verwandelt sich bei voller Rotglut durch Abgabe von SO_3 in ein basisches Sulfat, welches erst bei heller Gelbglut in ZnO und SO_3 , bzw. $SO_2 + O$ zersetzt wird. $PbSO_4$ bleibt unverändert. Antimon und Arsenmetalle verlieren einen Teil Antimon und Arsen in Gestalt von As_2O_3 und Sb_2O_3 (ev. auch As_2S_3 und Sb_2S_3), während andererseits größere Mengen von antimonsauren und arsensauren Salzen gebildet werden, die bei der Röstung unverändert bleiben. Von den Gangarten werden Quarz und Schwerspat nicht verändert. Spateisenstein wird zu Fe_3O_4 und Kalkstein zum Teil in $CaSO_4$ verwandelt. Die bei der gewöhnlichen Röstung ohne Sinterung erreichte Temperatur wird von COLLINS auf 900–1000° angegeben.

Je nach der Beschaffenheit des Röstproduktes unterscheidet man Staubröstung, Sinterröstung und Schlackenröstung. Hiervon ist die Staubröstung bezüglich der Blei- und Silberverluste die günstigste, bei der Sinterröstung sind die genannten Verluste etwas höher, am höchsten stellen sich die Verluste bei der Schlackenröstung. Die Staubröstung hat gegenüber den anderen Röstmethoden aber den Nachteil, daß das erzeugte Röstgut nicht direkt im Schachtofen verhüttbar ist. Durch die heutige Praxis ist die Schlackenröstung vollständig beiseite geschoben. Die Staubröstung besteht nur noch insofern, als sie bei schwefel- und bleireicheren Erzen als Vorarbeit für das Verblasen dient, welches letzteres Verfahren unter die Kategorie der Sinterröstung fällt. Es darf ohne Einschränkung behauptet werden, daß man die Verblaseverfahren, welche man auch mit dem allgemeinen Namen „Windröstung“ bezeichnet, in der heutigen Bleihüttenpraxis für alle Erze anwendet, die nach der Röst- und Reduktionsarbeit zugute gemacht werden. Wie früher bereits ausgeführt, ist sie auch häufig für solche Erze vorzuziehen, die wegen ihrer Reinheit nach der Röst- und Reaktionsmethode verhüttet werden könnten. Es ist daher nicht zu viel gesagt, wenn man die Erfinder des Windröstprozesses, HUNTINGTON und HEBERLEIN, die ihr Verfahren in Pertusola bei Spezzia in Italien ausgebildet und daselbst mit großem wirtschaftlichen Erfolge durchgeführt haben, als die Väter des modernen Bleihüttenwesens bezeichnet. Alle späteren Erfinder und Patentinhaber auf dem Gebiete der Windröstung stehen zweifellos auf ihren Schultern.

Man unterscheidet im wesentlichen vier Verfahren der Windröstung:

1. Das ursprüngliche in Pertusola ausgebildete, nach den Erfindern auch H.-H.-Verfahren genannt.
2. Das SAVELSBERG-Verfahren.
3. Das CARMICHAEL-BRADFORD-Verfahren.
4. Das Sinterverfahren von DWIGHT-LLOYD.

Allen gemeinsam ist die Wirkung des Kalkes, welcher aber, wie auch schon im Urpatent angegeben ist, teilweise durch andere Oxyde, wie Eisenoxyd, Manganoxyd u. a. ersetzt werden kann. Gemeinsam ist ferner den ersten drei Verfahren das Prinzip, durch die Mischung von Bleiglanzerz mit Kalkstein Preßluft hindurch zu drücken, während bei dem DWIGHT-LLOYD-Verfahren die Luft durch den Oxydationsapparat hindurch gesaugt wird. Im einzelnen unterscheiden sich die verschiedenen Verfahren, wie sie jetzt in der Praxis ausgeübt werden, wie folgt:

In dem H.-H.-Prozeß wird das Erz mit den geeigneten Mengen Kalkstein und Quarz (oder quarzigen Erzen) gemischt, einer Vorröstung unterworfen, durch welche der in der Charge vorhandene Schwefel auf etwa 7–9% herabgesetzt wird. Das geröstete Erz wird angefeuchtet, abgekühlt und dann in einem besonderen Oxydationsgefäße, Konverter genannt, unter Ausnutzung des vorhandenen Schwefels als Brennstoff, fertig verblasen.

Der SAVELSBERG-Prozeß unterscheidet sich von dem H.-H.-Verfahren in der Hauptsache dadurch, daß die Vorröstung wegfällt, demnach das rohe Erz mit Kalkstein und Quarz vermischt in einer Operation im Konverter fertig verblasen wird. Der CARMICHAEL-BRADFORD-Prozeß unterscheidet sich vom SAVELSBERG-Verfahren dadurch, daß statt des Kalksteins Gips verwendet wird, und vom H.-H.-Verfahren durch die Verwendung von Gips und das Fortfallen der vorgängigen Röstung.

Im DWIGHT-LLOYD-Verfahren wird durch das in dünner Schicht auf einen Rost aufgetragene Kalk-Erzgemisch, wie schon oben erwähnt, Luft hindurch gesaugt.

Theorie der Windröstung.

Die Theorie der Windröstung hat manche Wandlungen durchgemacht. Von den Erfindern ist schon von Anfang an darauf hingewiesen worden, daß an Stelle des CaO zum Teil auch Eisenoxyd und Manganoxyd treten kann. Bezüglich der katalytischen Wirkung des Kalks sind zahlreiche Theorien aufgestellt, von denen diejenige von HUTCHINGS besondere Beachtung verdient. Schon PERCY hat bei Besprechung des alten „Flintshireprozesses“ erwähnt, daß nach dem Hinzufügen von Kalk die Charge zu glühen anfangt. HUTCHINGS hat durch eine Reihe von Röstversuchen festgestellt, daß die Röstung bei kalkhaltigen Bleierzbeschickungen viel früher beginnt und viel schneller fortschreitet als bei kalkfreien Beschickungen, daß ferner bei den kalkhaltigen Beschickungen zu Anfang wenig SO_2 entweicht und erst, nachdem die erste Periode des heftigen Erglühens vorüber ist, die Charge unter Abgabe von SO_2 ruhig weiter röstet. HUTCHINGS schließt daraus, daß bei der Vorröstung im H.-H.-Verfahren das aus dem Erz entweichende SO_2 , durch den Luftsauerstoff in SO_3 verwandelt, mit dem CaO Calciumsulfat bildet. Letzteres werde bei der im Konverter erfolgenden Verschlackung zersetzt und durch das entweichende SO_3 auf die noch unzersetzt gebliebenen Sulfide eine stark oxydierende Wirkung ausgeübt. Bei Verwendung von Kalkstein anstatt CaO verlaufen die genannten Reaktionen fast ebenso schnell und stark, setzen nur etwas später ein. Es ist nach HUTCHINGS nicht anzunehmen, daß der Kalkstein erst durch die

Hitze zersetzt wird, bevor die Einwirkung des CaO beginnt, da hierzu die Reaktion zu schnell und bei zu niedriger Temperatur beginnt. Vielmehr falle die Bildung von CaSO_4 mit der Hauptentwicklung von Kohlensäure zusammen. Wird statt Kalk oder rohen Kalksteins schwefelsaurer Kalk angewendet, so erfolgt ebenfalls eine sehr energische Reaktion mit einer dem zugesetzten Gips entsprechenden reichlicheren Entwicklung von schwefeliger Säure.

Die Funktion der Kieselsäure, mit den basischen Bestandteilen der Charge ein zusammengesetztes und leicht schmelzbares Silicat zu bilden, welches zugleich die noch verbleibenden Sulfate zersetzt, ist von HUTCHINGS richtig erkannt. Die Zersetzung von Bleisulfat durch Zuschlag von Quarz war übrigens schon längst bekannt. Daß der Kalk neben seiner katalytischen Wirkung auch die mechanische Auflockerung der Charge bewirkt und ein vorzeitiges Zusammensintern derselben verhindert, wurde von GUILLEMAIN (*Met.*, 22. September 1905) hervorgehoben. Letzterer weist auch auf den Ersatz des Kalkes durch Kiesabbrände, Puddelschlacken und anderes Material hin.

SAVELSBERG macht sich in seinen Ausführungen über den nach ihm benannten Prozeß die Auffassung HUTCHINGS bezüglich der katalytischen, und GUILLEMAINS bezüglich der auflockernden und die Sinterung verhindernden Wirkung des Kalkes zu eigen und legt überdies ein ganz besonderes Gewicht auf die Wirkung der nascierenden Schwefelsäure. Denn das von SAVELSBERG besonders befürwortete Anfeuchten des Gemenges soll nach seiner Theorie nicht nur dazu dienen, die Temperatur zu ermäßigen und einer Entmischung der Beschickung vorzubeugen, sondern direkt die Schwefelsäurebildung zu befördern. Daß SAVELSBERG hiermit Recht hat, läßt sich vielleicht aus der vom Verfasser dieses Aufsatzes gemachten Erfahrung schließen, daß im Röstofen vorgeröstete Chargen nach starker Anfeuchtung bei längerem Lagern nicht unerheblich nachrösten. Übrigens ist die katalytische Wirkung sulfatbildender Zuschläge und die oxydierende Kraft der durch Sulfatzersetzung gebildeten nascierenden Schwefelsäure von PLATTNER in seinem klassischen Werk „Die metallurgischen Röstprozesse“, Freiberg 1856, schon vor langen Jahren nachgewiesen worden.

In einer die früher erwähnten Theorien zusammenfassenden Arbeit spricht RICHTER¹ die Ansicht aus, daß bei der Verblasearbeit nicht die chemische, sondern die physikalische Wirkung des Zuschlages als unbedingter Hauptfaktor angesehen werden müsse und für sich allein schon genügen würde, die gute Abröstung reinen Bleiglanzes zu bewirken. Hiermit werden wohl nicht alle praktischen Hüttenleute einverstanden sein. Der Erfolg des Verblasens hängt vielmehr sehr von der Zusammensetzung der Zuschläge ab; denn, falls diese nicht in der richtigen Weise gattiert sind, geht auch die Sinterung nicht in der gewünschten Weise vor sich, die Charge wird vielmehr vorzeitig schmelzen, wie beispielsweise bei einem Überfluß von Kieselsäure, oder teilweise pulverförmig bleiben, was bei einem Überschuß von Kalk eintreten pflegt. In beiden Fällen wird die Entschwefelung sehr mangelhaft sein. Die Herstellung einer im Konverter gut gehenden Schlacke ist daher ein ebenso wichtiges und notwendiges Kennzeichen des H.-H.-Prozesses und der ihm verwandten Windröstverfahren wie das Hindurchpressen bzw. Hindurchsaugen des Windes. Man ist daher nach Ansicht des Verfassers nicht berechtigt, in der modernen Windröstung lediglich ein beschleunigtes normales Röstverfahren zu

¹ Beiträge zur Theorie des HUNTINGTON-HEBERLEIN-Prozesses und der ihm verwandten Blaseverfahren. Leipzig 1908.

erblicken. Selbst die alte Methode der sog. Schlackenröstung entspricht den Bedingungen des H.-H.-Verfahrens nicht, da sie lediglich in einem Zusammenschmelzen des vorher wohl oxydierend abgerösteten Gutes mit Kieselsäure besteht. Von einem Gattieren der Kieselsäure mit basischen Zuschlägen behufs Bildung komplexer Silicate ist dabei keine Rede. Man könnte hiergegen einwenden, daß die Amerikaner im allgemeinen vorziehen, ihre Erze ohne irgendwelche Zuschläge außer etwas Kieselsäure zu verblasen (HEBERLEIN, Metall und Erz, 30. August 1913), und dadurch beweisen, daß die Wichtigkeit der schlackenbildenden Zuschläge übertrieben werde. Berücksichtigt man aber andererseits, daß gerade die Amerikaner mit einer auf europäischen oder australischen Hütten durchaus unzulässigen Steinmenge arbeiten, so muß man diesen Einwand als nicht zutreffend zurückweisen.

In der Praxis wird man die Beschickung der Konvertercharge so regulieren, daß man bei der nachfolgenden Schmelzung im Hochofen mit einem Minimum von Zuschlägen auskommt. Man wird demnach bei der Berechnung der Konverterbeschickung von der angestrebten Hochofenschlacke ausgehen. Falls pulverförmige Eisenzuschläge zur Verfügung stehen, wird man diese, einen genügenden Schwefelgehalt der Beschickung vorausgesetzt, gern im Konverter zusetzen, um ein im Hochofen direkt ohne weitere Zuschläge verschmelzbares Produkt zu bekommen. Dagegen hat RICHTER vollständig Recht, wenn er weiterhin im Gegensatz zu HUTCHINGS die dem Entschweflungsprozeß günstige Erzeugung von SO_3 nicht auf Kalk einschränkt, sondern vor allem den Kiesabbränden, gewissen Eisenerzen u. s. w. zuschreibt. In der Tat kann der Kalkstein mehr oder weniger durch andere basische Substanzen ersetzt werden, die geneigt sind, beim Rösten Sulfate zu bilden und sich bei der nachfolgenden Sinterung und Austreibung von Schwefelsäure mit Kieselsäure und Bleioxyd zu leicht schmelzbaren Doppelsilicaten zu vereinigen.

Röstvorrichtungen.

Die Röstung von eigentlichen Bleierzen geschieht in der modernen Praxis grundsätzlich nach dem Verfahren der Windröstung, d. h. entweder durch direktes Verblasen oder bei größeren Schwefelgehalten durch Verblasen nach erfolgter Vorröstung. Letztere erfolgt ebenfalls grundsätzlich in Flammöfen. Die Röstung in Haufen, Stadeln oder Schachtöfen wird wohl nur ausnahmsweise zur Röstung bleiarmer kiesiger Erze und Zwischenprodukte angewandt und kann deshalb hier in summarischer Weise behandelt werden.

Die Haufenröstung kommt nur ausnahmsweise für schwefelkiesreiche bleiarmer Stückerze oder aus Erzklein künstlich hergestellte Stöckel sowie gelegentlich für den sog. Bleistein, ein im Hochofen fallendes, schwefelreiches Nebenprodukt, in Anwendung. Man schüttet zu diesem Zweck die genannten Erze oder Bleisteine zu Haufen von sehr verschiedenem Inhalt (50–500 t) auf einem Holzbett in der Weise auf, daß die Stückgröße des Materials nach oben abnimmt. Die Haufen werden mit Erzklein abgedeckt. Zur Regulierung des Luftzuges dienen bei dem Aufbau der Haufen ausgesparte Kanäle. Die Haufenröstung hat den Vorteil, keine besondere Anlage zu erfordern, ist aber wegen ihrer langen Dauer, der ungenügenden Entschwefelung, der Belästigung der Nachbarschaft und der Gefahr des Auslaugens von Silber- und Kupfersulfat durch die atmosphärischen Niederschläge zu verwerfen. Auch sind die Blei- und Silberverluste durch Verflüchtigung bei der Haufenröstung bedeutend. Sie steht deshalb nur ausnahmsweise in von der Kultur entfernten Gegenden zu vorübergehenden Zwecken in Anwendung.

Die Stadelröstung unterscheidet sich von der Haufenröstung hauptsächlich dadurch, daß sie in ganz oder teilweise von Mauerwerk umschlossenen Räumen vor sich geht. Die Stadelröstung besitzt dieselben Nachteile wie die Haufenröstung, wenn auch in etwas geringerem Grade. Sie wird ebenfalls nur ausnahmsweise angewandt.

Die Schachtöfen finden zur Röstung nur dann Anwendung, wenn die Röstgase von kiesigen bzw. von gleichzeitig kiesigen und blendigen Bleierzen zur Schwefelsäurefabrikation dienen sollen, oder sonst unschädlich gemacht werden müssen. Die Erze müssen zu diesem Zweck arm an Blei sein, da sie sonst zu leicht sintern. Je nachdem die Erze in Stückform oder in Pulverform vorliegen, werden sie in sog. Kilns oder in Schüttöfen abgeröstet. Die zur Abröstung von Stückerzen dienenden Kilns sind $1\frac{1}{2}$ – $4\frac{1}{2}$ m hohe Schachtöfen von rechteckigem oder quadratischem Querschnitt mit freiem Schachtraum. Bei den Schüttöfen, die nach dem Erfinder auch GERSTENHÖFER-Öfen genannt werden, ist der Schachtraum mit horizontal

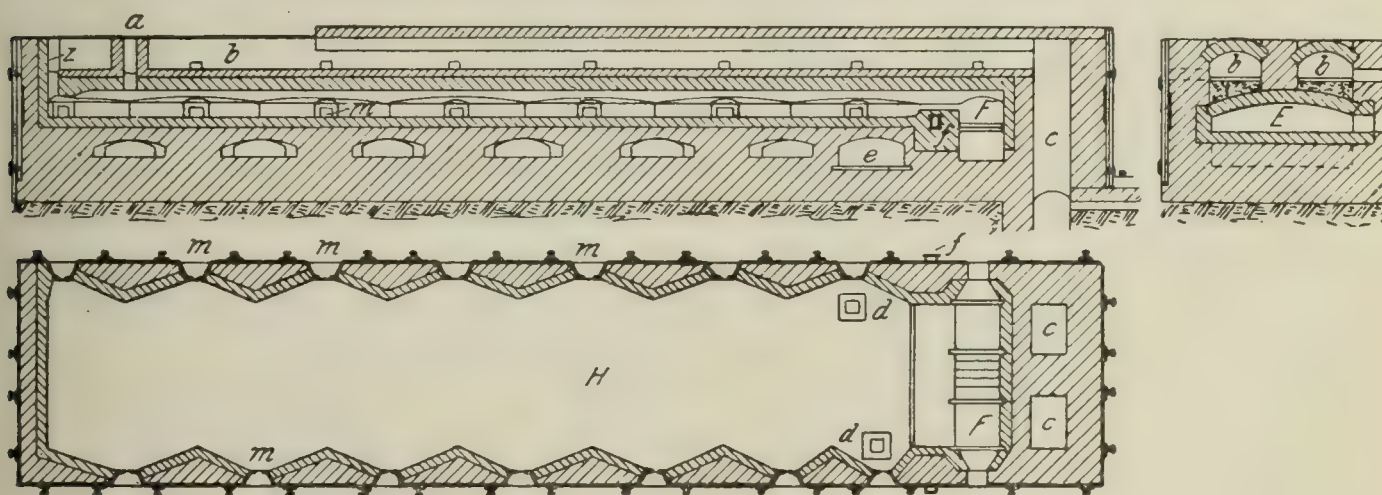


Abb. 266 bis 268. Fortschauflungs-Ofen.

liegenden prismatischen Tonstäben von dreieckigem Querschnitt ausgesetzt, wodurch das herabfallende Gut aufgehalten und zu längerem Verweilen im Schacht-Ofen gezwungen wird. Indessen ist die Röstung bei bleiischen Erzen unvollkommen, so daß eine Nachröstung erforderlich ist. In beiden Fällen ist kein Brennstoff erforderlich, da nach dem einmaligen Anzünden die Verbrennung durch den in den Erzen vorhandenen Schwefel unterhalten wird. Allgemein gesprochen, gehören die Schachtröstöfen mehr in das Gebiet der Schwefelsäureindustrie, und mag daher an dieser Stelle auf die einschlägigen Lehrbücher sowie auf die bekannten Werke über allgemeine Hüttenkunde verwiesen werden.

Röstung in Flammöfen wird für Bleierze in denjenigen Fällen angewandt, in welchen der Schwefelgehalt für den nachfolgenden Verblaseprozeß zu hoch ist. Bezüglich der verschiedenen Kategorien muß man zunächst allgemeine Handröst-öfen und mechanische Öfen unterscheiden. Die Handöfen werden in fortgeschrittenen Werken kaum noch gebaut werden, da die Röstung in ihnen teurer ist als in den Maschinenöfen und — was auch stark ins Gewicht fällt — die Arbeiter der schädlichen Einwirkung der Röstgase mehr ausgesetzt sind. Auf älteren Werken wird man sie aber noch allein oder auch als Reserve für die mechanische Röstofenanlage finden. Der einzige für die Handröstung in Betracht kommende Typ ist der Fortschauflungs-Ofen, welcher einen kontinuierlichen Betrieb gestattet, während die älteren Krählöfen mit diskontinuierlichem Betrieb überhaupt ganz außer Betracht bleiben können.

Der Fortschauflungs-ofen ist dadurch charakterisiert, daß die Erze durch eine in der Nähe des Fuchses befindliche Öffnung im Gewölbe der Erhitzungskammer in letztere eingelassen und von dort allmählich bis zur Feuerbrücke fortgeschaufelt werden. Es befinden sich also in dem Ofen zu gleicher Zeit verschiedene Chargen in verschiedenen Stadien des Prozesses; bei den zur Vorröstung von Konverter- oder DWIGHT-LLOYD-Chargen dienenden Öfen, die in der heutigen Bleihüttenpraxis allein vorkommen, werden die fertigen Chargen durch die beiden letzten Arbeitsöffnungen ausgezogen oder durch senkrechte (mit Steinen verschließbare) Kanäle in einen unter demselben befindlichen Raum gestürzt. Öfen mit Sumpf zur Aufnahme der geschmolzenen Massen, wie sie vor Einführung der Verblasearbeit zur Sinter- oder Schlackenröstung dienten, haben keine Existenzberechtigung mehr. Ein derartiger Ofen zur Staubröstung ist in Abb. 266–268 dargestellt. Darin bedeuten *m* Arbeitsöffnungen, *E* Erhitzungskammer, *f* die hohle, durch Luft gekühlte Feuerbrücke, *F* die Feuerung, *H* der Herd, *a* ist die Chargieröffnung, *d* Kanäle zum Ausstürzen des gerösteten Gutes in den Raum *e*. Die Feuergase treten aus der Erhitzungskammer durch den Fuchskanal *z* in zwei über dem Gewölbe der Kammer und Rostfeuerung hinlaufende Kanäle *b b*, aus welchen sie durch den Kanal *c* in die Esse gelangen. Der Ofen stand in Příbram zum Rösten von blendehaltigen Bleierzen in Anwendung. Im allgemeinen würde man derartige Öfen jetzt breiter und kürzer machen. Mit der Breite wächst die Leistungsfähigkeit (in den Vereinigten Staaten baute man sie bis zu 4,88 *m*) und die Länge dürfte geringer sein, sie braucht selbst bei schwefelreicheren Erzen den Betrag von 13 *m* nicht zu überschreiten, da heute nicht mehr unter 7–8 % Schwefel abgeröstet wird.

Das Durchsetzquantum beträgt hierbei 9–12 *t* in 24 Stunden und der Brennstoffverbrauch je nach der Art der Erze und der Güte der Kohle 10–13 %.

Von den mechanischen Öfen sollen nur solche erwähnt werden, die wirklich für die Röstung von Bleierzen üblich sind. Hier ist in erster Linie der HEBERLEIN-Ofen zu nennen, der den durchaus häufigsten Typus der zur Vorröstung dienenden mechanischen Öfen darstellt und ausgezeichnete Ergebnisse liefert. Er besteht im wesentlichen aus einem kreisförmigen, rotierenden Teller, der von einem festen Gewölbe überspannt ist. Die Bewegung des Herdes wird durch Zahnradgetriebe oder durch eine Kette ohne Ende bewirkt. Die Fortbewegung des durch einen Trichter im Gewölbe in der Mitte des Ofens, aber etwas exzentrisch aufgegebenen Materials erfolgt durch einen feststehenden Krählarms mit schräg gestellten Krählen. Letztere sind flache Eisenstäbe, die in dem Krählarms verstellbar sind, damit sie bei fortschreitendem Verschleiß weiter benutzt werden können. Der Herd hat bei neueren Öfen 8–9 *m* Durchmesser. An seiner Peripherie taucht er mittels seines nach unten umgebogenen Randes in einen Sandkasten, um eine unbeabsichtigte Abkühlung des Herdes zu verhindern. Die Luftzuführung erfolgt durch den Rost und besondere kleine Türen, die durch vorgesetzte Bleche ganz oder teilweise verschlossen werden können. Neue HEBERLEIN-Öfen baut man — ähnlich den PEARCE-Öfen für Kupfererzröstung — in ziemlicher Höhe über dem Boden. Hierdurch gewinnt man den nötigen Raum für die Bedienung des Antriebs und kann ferner das Röstgut in gemauerte Behälter austragen, in welchen es durch einen Wasserschauer angefeuchtet wird. Die Form und Konstruktion des HEBERLEIN-Ofens ist aus Abb. 269 und 270 ersichtlich. Die Leistung der Öfen wechselt mit der Natur der Erze. Bei gewöhnlichen Bleierzen mit 50–60 % Blei und 14–18 % Schwefel kann man die durchschnittliche Leistung zu 50–60 *t* pro 24 Stunden annehmen, wobei der Brennstoffverbrauch 6–8 % beträgt. INGALLS gibt in seinem Werk „Lead Smelting and

Refining“, 1906, die Leistungsfähigkeit bei Erzen mit 20–22 % S auf 80000 Pfd. = rund 36 t und den Kohlenverbrauch mit 22,5 % an. Letzterer ist nach den Erfahrungen des Verfassers viel zu hoch. Erze mit 20 % Schwefel sollten sich mit einem Kohlenverbrauch von 10–12 % (je nach der Güte der Kohle) gut abrösten lassen. Die Schwierigkeit der Abröstung von schwefelreichen Erzen im HEBERLEIN-Ofen dürfte meistens darauf zurückzuführen sein, daß das Oxydationsvermögen des Ofens durch die massenhafte Entwicklung von schwefeliger Säure geschwächt wird. Es ist demnach in solchen Fällen für eine reichlichere Zufuhr von Oxydationsluft zu sorgen, oder man kann auch die Gase zur schnelleren Entfernung der schwefeligen Säure absaugen. Die Zahl der Umdrehungen wird von COLLINS auf 4 pro Minute angegeben, was ebenfalls zu hoch erscheint. In Mazarron (Spanien) hat man mit einer Umdrehung in 2 Minuten die besten Ergebnisse erzielt.

In einigen australischen und amerikanischen Werken ist zur Vorröstung der GODFREY-Ofen in Gebrauch. Derselbe besitzt wie der HEBERLEIN-Ofen einen rotierenden Herd und feststehende Krähle, unterscheidet sich aber von letzterem dadurch, daß Herd und Gewölbe ringförmig sind und aus dem Gewölbe ein Sektor ausgeschnitten ist. In letzterem ist der feststehende Krählarms angebracht. Der Zweck

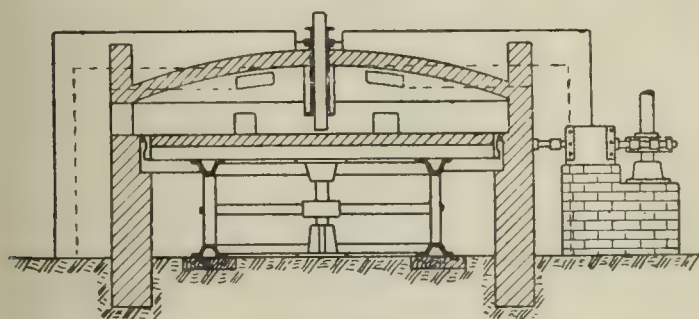


Abb. 269.

HEBERLEIN-Ofen.

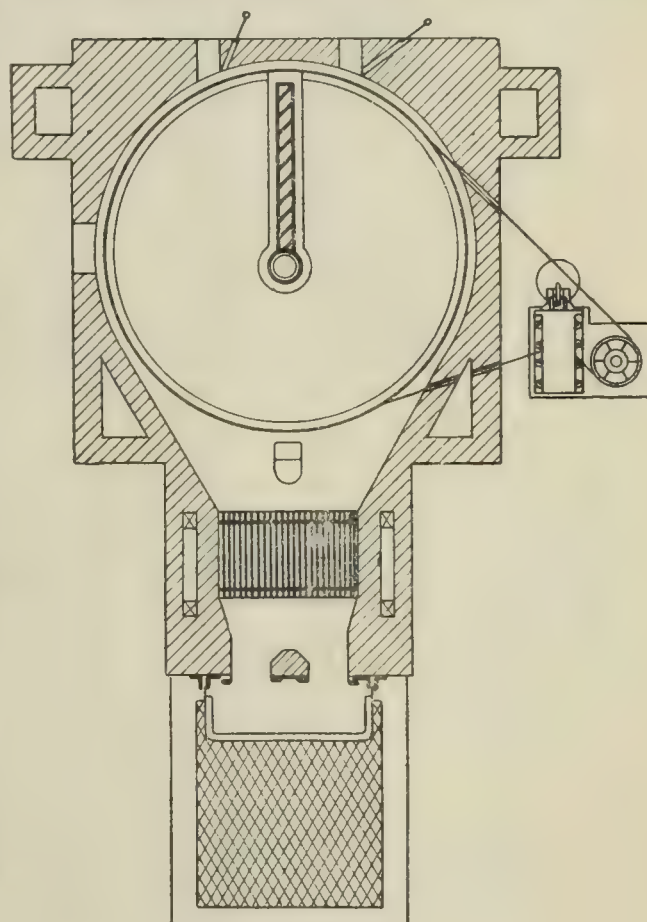


Abb. 270.

dieser Vorrichtung ist, die Krähle kühl zu halten und den Erzen beim Umwenden frische Oxydationsluft zuzuführen. Diesem Vorzug dürfte indessen der Nachteil gegenüberstehen, daß man die Ofentemperatur und die Regulierung der Luftzufuhr nicht in dem Grade wie bei dem HEBERLEIN-Ofen in der Hand hat.

Für bleiärmere Erze soll sich auch der ROPP-Ofen recht gut bewährt haben. Dieser Ofen ist in Abb. 271 und 272 dargestellt. Sein Herd hat die Form eines gewöhnlichen Handröstofens, ist aber in seiner Längsachse mit einem Schlitz versehen, durch welchen in bestimmten Abständen voneinander 6 Paar vertikaler Arme hindurchragen, die an 12 vierrädrigen, auf Schienen unter dem Herd laufenden Wagen befestigt sind. Jedes Paar trägt einen sich über die ganze Herdbreite erstreckenden Arm, dessen Krähle in einem Winkel von 45° zur Ofenachse stehen. Die Krähle treten von der Fuchsseite ein und bewegen das hier automatisch aufgegebene Erz der Flammenrichtung entgegen nach der Austragsöffnung, von wo es in untergeschobene Wagen fällt. Einlaß- und Austrittsöffnungen sind durch schwingende Türen verschlossen. Nach dem Verlassen des Ofens kehren die Krähle

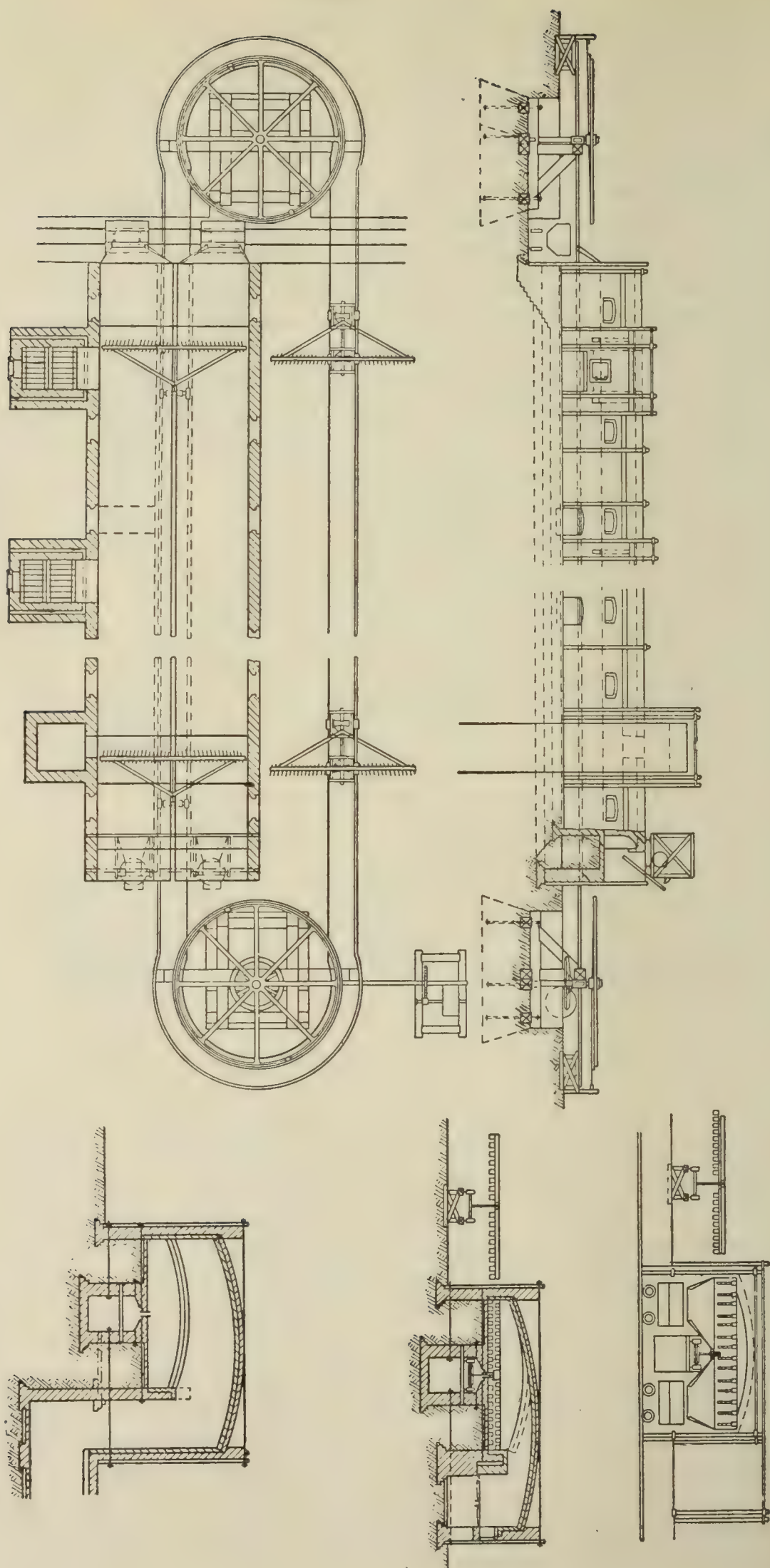


Abb. 271 und 272. Ropf-Ofen.

auf einer außerhalb liegenden Bahn zur Eintrittsöffnung zurück. Der Antrieb der Wagen erfolgt durch ein Stahldrahtseil, welches über zwei Seilscheiben läuft. Die Feuerung des Ofens erfolgt in dem abgebildeten Ofen von vier seitlichen Rosten. Die Öfen werden in drei Größen gebaut. Der hier dargestellte hat 45710 mm Länge bei 4267 mm Breite und soll $7\text{--}8\text{ PS}$ verbrauchen, $45\text{--}80\text{ t}$ Material mit einem Kohlenverbrauch von etwa 13% durchsetzen. Von dem Durchsatz ist hier wohl noch das Gewicht der Zuschläge abzuziehen, um auf das Erzquantum zu kommen. Auch ist der Grad der Entschwefelung nicht angegeben. Die genannten Öfen stehen auf den SELBY-Werken (Californien) und auf den Werken der BROKEN-HILL PROPRIETARY CO. zu Port Pirie in Australien in Anwendung. Dort will man bei 55% igen Konzentraten und $27\frac{1}{2}\%$ Zuschlägen einen Durchsatz von 100 t Material erreicht haben.

Schließlich sind noch die rotierenden Zylinderöfen zu erwähnen, die bekanntlich zur Röstung von Kupfererzen und zur chlorierenden Röstung von Silbererzen mit Erfolg in Anwendung gebracht sind. Von diesen Ofentypen ist beispielsweise der kontinuierlich wirkende OXLAND-Ofen in Laurium (Griechenland) längere Zeit versucht worden, hat aber keine befriedigenden Ergebnisse geliefert. Die Schwierigkeiten liegen bei den rotierenden Zylinderöfen vor allem in der ungenügenden Regulierung der Temperatur und der

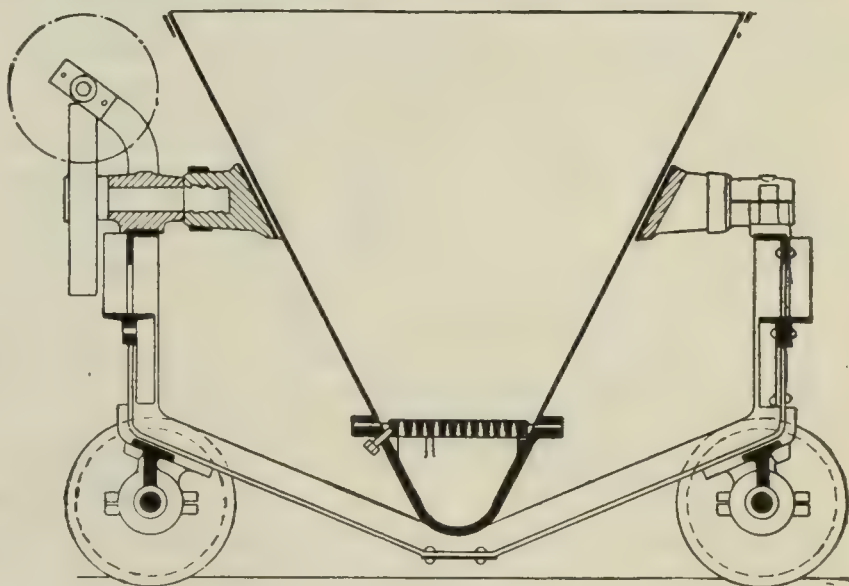


Abb. 273. Konverter.

starken Flugstaubbildung. Nach COLLINS soll die Menge des Flugstaubes bei diesen Öfen selten weniger als 5% , häufig aber $10\text{--}15\%$ des Erzgewichtes betragen. Allein dieser letztere Umstand sollte genügen, die Verwendung der zylindrischen Öfen für die Bleierzröstung auszuschließen.

Apparate zur Windröstung. Die Windröstung erfolgt je nach Art des angewandten Verfahrens in Konvertern oder in Sintermaschinen. Die ersten für das H.-H.-Verfahren benutzten Konverter hatten konische Form und faßten $1\frac{1}{2}\text{--}2\text{ t}$. Im Laufe der Zeit hat man die Abmessungen der Töpfe vergrößert und gibt ihnen jetzt gewöhnlich die Form flacher Kessel mit einem Fassungsraum bis zu 20 t . Indessen stehen die erstgenannten noch auf einer Reihe von Werken (z. B. in Spanien, Griechenland und an anderen Orten) in Anwendung. Auch ist der Unterschied bezüglich der Betriebskosten gegenüber den großen Töpfen nicht so bedeutend, wie man erwarten sollte, was besonders in dem Umstand begründet ist, daß die nachfolgende Zerkleinerung des gesinterten Röstgutes umso leichter ist, je kleiner die Abmessungen des erzeugten Blockes sind. Abb. 273 stellt einen kleinen Konverter dar, wie er zu Laurium in Betrieb steht. Der Topf besteht aus Gußeisen. Der Wind wird durch eine Öffnung im Boden eingeführt. In einiger Höhe über ihm befindet sich ein Sieb, auf das die Erzmasse zu liegen kommt. Bedeckt ist der Konverter gewöhnlich mit einer abnehmbaren Haube aus Eisenblech, die einige Türen und die Abzugsrohre für die Röstgase enthält. Auf manchen Werken werden die

Konverter auf Wagen montiert und stehen in gemauerten Kammern, aus welchen sie zum Zwecke der Entleerung herausgefahren werden. Die übliche Form der großen Töpfe, wie man sie auf neueren Werken findet, ist aus Abb. 274 ersichtlich, das einen Konverter auf dem Werke zu Pertusola darstellt.

Zur Ausführung der Arbeit chargiert man zunächst auf dem Konvertersieb eine kleine Schicht von rotglühendem Erz, welches man direkt dem Röstofen entnimmt und das bestimmt ist, die übrige Charge anzuzünden und so die Reaktion einzuleiten. Hierauf gibt man die durch Lagerung oder Anfeuchtung abgekühlte Charge in mehreren Schichten auf, wobei man jedes Mal wartet, bis das Feuer durch die betreffende Schicht aufgestiegen ist. Man fährt in dieser Weise fort, bis der Konverter voll ist. Zu Anfang bläst man sehr vorsichtig mit geringer Pressung (etwa 10 cm Wassersäule). In dem Maße, wie die Füllung des Konverters fortschreitet, steigert man die Pressung, bis sie bei gefülltem Topf etwa 50–60 cm beträgt. Das Verblasen dauert bei gut vorbereitetem Erz etwa 8 Stunden. Die Hauptaufmerksamkeit des Arbeiters ist darauf zu richten, daß das Feuer im Konverter gleichmäßig aufsteigt und daß keine Hohlräume entstehen, da diese zu starker Bleiverflüchtigung Anlaß geben, während die angrenzenden Teile der Beschickung ungeröstet bleiben. Durch Zusammenstoßen der Beschickung mit eiserner Stange werden etwa gebildete Hohlräume beseitigt. Die Oberfläche der Beschickung soll bis zur Beendigung der Röstung möglichst kühl gehalten werden, um die Bleiverflüchtigung auf ein Minimum

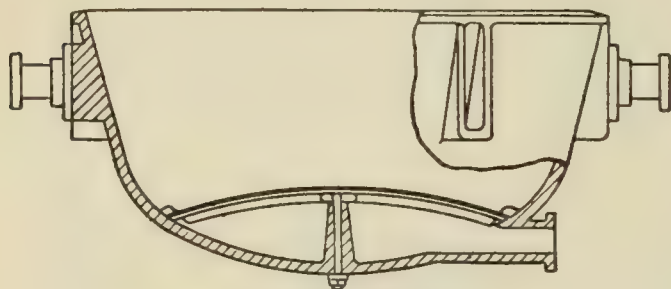


Abb. 274. Konverter.

einzuschränken. Wenn die Charge richtig geröstet ist, bzw. die richtige Zusammensetzung hat, so erhält man einen porösen und gut zusammengesinterten Kuchen, welchen man auf den Boden oder auf eiserne Konusse fallen läßt, um sie in mehrere große Stücke auseinanderzubrechen, welche man mittels Hammer und Brecheisen auf eine für die Hochöfen passende Stückgröße zerkleinert. Zusammengeschmolzene Partien im Röstgut sind, ein richtiges Blasen vorausgesetzt, auf eine mangelhafte Vorröstung oder einen Überschuß von Kieselsäure zurückzuführen; einen übermäßigen Prozentsatz von ebenfalls mangelhaft geröstetem Pulver erhält man, wie früher erwähnt, bei einem Überschuß von Basen oder einem Mangel an Schwefel (unter etwa 6%). Im allgemeinen arbeitet man auf eine Singulosilicatschlacke hin, wobei die gewöhnlichen Basen Kalk und Eisen einander bis zu einem gewissen Grade vertreten können und die Rücksichten auf die spätere Verschmelzung im Hochofen maßgebend sind. So setzt man beispielsweise in Trail (*Trans. A. I. M. E.* 41, 740 [1910]), Britisch-Columbien, das als ein typisches Beispiel für das normale H.-H.-Verfahren dienen kann, die Beschickung so zusammen, daß sie folgender Analyse entspricht: $Pb = 40-44\%$, $S = 10-13\%$, $SiO_2 = 8-11\%$, $CaO = 7-10\%$ und Zn weniger als 10%.

Das vorgeröstete Produkt enthält 7% Sulfidschwefel und $1\frac{1}{2}\%$ Sulfatschwefel. Nach den Erfahrungen in Trail ließen sich Chargen mit mehr als 45% Blei nicht gut verblasen, da das Konvertgut in diesem Falle zu schwefelreich war. Auf deutschen Hütten geht man indessen mit dem Bleigehalt ev. auch bis über 50%. Immerhin treten, wenn man mit dem Bleigehalt über 46% hinausgeht, leicht Ausscheidungen von metallischem Blei ein, die man gerne vermeidet, obgleich es genug Hüttenleute gibt, die solche Ausscheidungen nicht fürchten, bzw. den Ein-

Das vorgeröstete Produkt enthält 7% Sulfidschwefel und $1\frac{1}{2}\%$ Sulfatschwefel. Nach den Erfahrungen in Trail ließen sich Chargen mit mehr als 45% Blei nicht gut verblasen, da das Konvertgut in diesem Falle zu schwefelreich war.

Auf deutschen Hütten geht man indessen mit dem Bleigehalt ev. auch bis über 50%. Immerhin treten, wenn man mit dem Bleigehalt über 46% hinausgeht, leicht Ausscheidungen von metallischem Blei ein, die man gerne vermeidet, obgleich es genug Hüttenleute gibt, die solche Ausscheidungen nicht fürchten, bzw. den Ein-

fluß derselben auf die Bleiverflüchtigung bestreiten. Die Ansicht, daß solche Ausscheidungen nur bei schlechter Röstung stattfinden, ist nach Ansicht des Verfassers irrig.

SAVELSBERG-Verfahren. Es unterscheidet sich vom normalen H.-H.-Verfahren lediglich durch das Fortlassen der Vorröstung. Das rohe Erz wird zu diesem Zweck mit Kalkstein und Quarz — soweit diese Bestandteile nicht bereits in den Erzen vorhanden sind — gemischt und direkt in den Konverter aufgegeben. Das SAVELSBERG-Verfahren hat dem H.-H.-Verfahren gegenüber den Vorteil, daß die Röstkosten fortfallen. Andererseits muß die Operation des Verblasens langsamer und mit mehr Vorsicht erfolgen, um starke Bleiverflüchtigungen und ein vorzeitiges Schmelzen der Beschickung zu vermeiden.

Während man, wie oben gesagt, gut verröstete Chargen in etwa 8 Stunden fertig bläst, dauert das Verblasen nach dem SAVELSBERG-Verfahren bei großen Konvertern und je nach dem Schwefelgehalt der Beschickung 12–18 Stunden. Die Grenze des Schwefelgehaltes, bei welchem das H.-H.-Verfahren ökonomischer wird als das SAVELSBERG-Verfahren, hängt in erster Linie von Qualität und Preis der für den Röstprozeß verwendeten Kohle und auch von der Menge der Zuschläge ab. Nach den Erfahrungen des Verfassers fängt der SAVELSBERG-Prozeß an unrentabel zu werden, wenn der Schwefelgehalt der Beschickung (Erz + Zuschläge) über 10% hinausgeht. Die beim direkten Verblasen verwendeten Konverter sind mit den beim H.-H.-Verfahren benutzten mehr oder weniger identisch. Die Abbildung

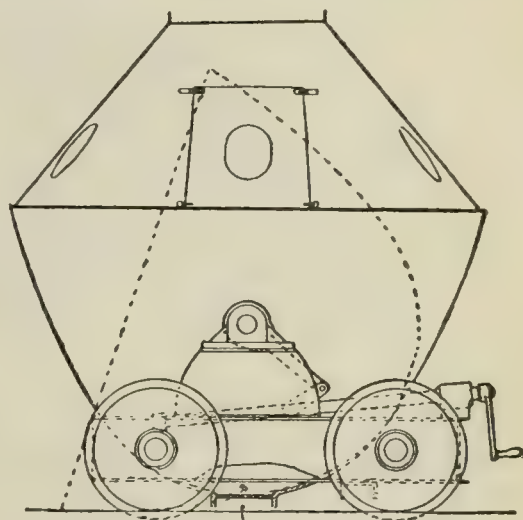


Abb. 275. Konverter.

eines zu Ramsbeck in Betrieb stehenden Konverters zeigt Abb. 275. Eine typische Charge im Ramsbecker Betrieb setzt sich zusammen aus 100 T. Bleierz, 10 T. quarzigem Silbererz, 10 T. Eisenspat und 19 T. Kalkstein, die gut zusammengemischt und mit 5% Wasser angefeuchtet werden. Nach SAVELSBERG (INGALLS, Lead Smelting and Refining) ist die beste für die Verblasearbeit geeignete Korngröße 3 mm, doch sind auch mit größeren Korngrößen gute Ergebnisse erhalten. Nach neueren Erfahrungen braucht man überhaupt bezüglich der Korngröße der Beschickungen beim Verblasen nicht sehr ängstlich zu sein. Ein gröberes Korn, besonders der Zuschläge, trägt im Gegenteil zur Auflockerung der Charge und damit zur Beschleunigung des Betriebes bei, ohne die Qualität des Röstproduktes herabzusetzen. Ein etwa unersetzt durchgehender Überschuß an Zuschlägen ist unschädlich, da er bei Berechnung der Schachtofenschlacke in Abzug gebracht werden kann.

Das Carmichael-Bradford-Verfahren besteht in einem direkten Verblasen von Bleierzkonzentrat mit Gips (10–35%). Der Prozeß wird in Broken-Hill benutzt, ist aber wegen des höheren Preises von Gips nur einer sehr beschränkten Anwendung fähig. Der Vorteil des Verfahrens, die Gase durch Zersetzung des Gipses an SO_3 anzureichern, läßt sich besser durch Anwendung des später noch zu beschreibenden Verfahrens von SCHLIPPENBACH erreichen.

Die Verblasearbeit in Konvertern, obgleich ein ungeheurer Fortschritt gegenüber den alten Röstmethoden, hat noch einige Nachteile, die zur Erfindung neuer Apparate geführt haben. Es sind dies in erster Linie die intermittierenden Betriebe und zweitens die Kosten der Zerkleinerung des erhaltenen Röstgutes. Letztere sind

selbst bei mechanischer Zerkleinerung bedeutend. Bei Zerkleinerung von Hand kommt hinzu die schädliche Einwirkung des bei der Zerkleinerung entwickelten Staubes, sowie der dabei entweichenden Gase auf die Gesundheit der Arbeiter. Beide Nachteile werden durch die sog. Sintermaschinen beseitigt. Ihr Prinzip besteht darin, daß die auf einen beweglichen Rost aufgetragene Röstbeschickung durch einen Brenner entzündet bzw. erhitzt und Luft durch das Gemisch hindurch gesaugt wird. Man unterscheidet 3 Arten von Sintermaschinen: 1. die Trommelmaschine, 2. die geradlinige Maschine und 3. die horizontale Tischmaschine.

Die Trommelmaschine (Abb. 276 und 277), wie sie auf der Hütte der AMERICAN SMELTING AND REFINING CO. zu Maurer, N. J. in Anwendung war, besteht

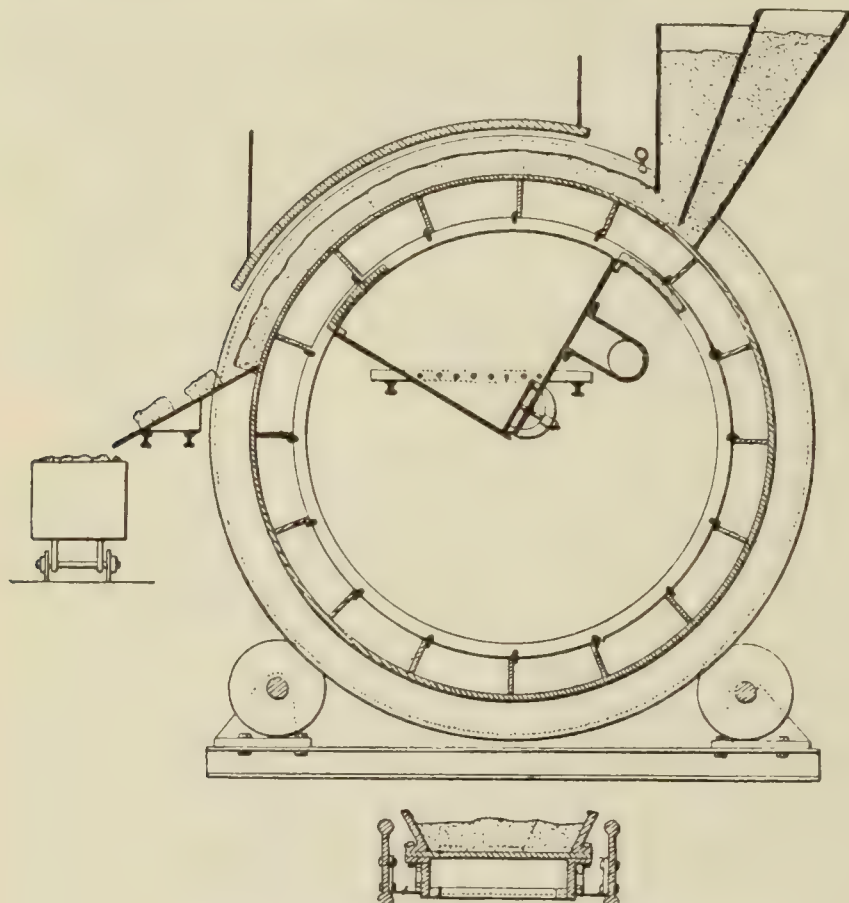


Abb. 276 und 277. Trommelsintermaschine.

aus einem horizontalen, rotierenden Zylinder von 3454 mm Durchmesser und 914 mm Breite, dessen Mantel einen endlosen Fischgrätenrost von 762 mm nutzbarer Breite bildet. Der Apparat ruht auf 2 Paar Friktionsrollen, deren eines von einem Motor angetrieben wird. Im oberen Viertel des Apparates ist der Saugkasten angebracht, der mit einem Ventilator in Verbindung steht. Das Material fällt aus einem Trichter in einer dünnen Schicht auf den aufsteigenden Rost, geht unter dem aus einer Reihe von Gas- oder Ölflammen bestehenden Anzünder hindurch, durch welchen die Oberfläche des aufgegebenen Erzes über die ganze Breite des Rostes zum

Glühen erhitzt wird. Die so begonnene Oxydationswirkung wird durch den durch die Erzschicht hindurchgesaugten Luftstrom bei seinem Fortgang über den Saugkasten unterhalten und verstärkt. Bei einer Stärke der Erzschicht von 100 mm und einem Unterdruck von 17 cm Wassersäule waren bei 50% igen Bleikonzentraten etwa 20 Minuten für die Vollendung der Sinterung erforderlich. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Apparates wird demnach so reguliert, daß die Sinterung eingetreten ist, wenn das Erz das entgegengesetzte Ende des Saugkastens erreicht. Nach vollendeter Sinterung wird das Gut von einem rostartigen Abnehmer abgehoben. Die Leistung der Maschine betrug bei den obengenannten Erzen etwa 30 t täglich bei einem Kraftverbrauch von 12 PS und einer Abröstung bis auf 3 1/2% Schwefel.

Die geradlinige Maschine stellt im wesentlichen ein endloses, aus zahlreichen kleinen Wagen bestehendes Transportband dar, das über Kettenräder läuft und so angeordnet ist, daß die Wagen an einer bestimmten Stelle ihres Umlaufes gekippt werden, um ihren Inhalt auszuleeren. Die Wagen sind mit vier Rädern versehen und enthalten einen rostartigen Boden zum Tragen des Erzes. Die Einrichtung ist

aus Abb. 278 ersichtlich, in welcher bedeuten: *a* Erzbehälter, *b* Regulierverschieber, *c* Transportband, *d* Mischer, *e* Wasserbrause, *g* Schornstein, *h* Entzündungsofen, *i* Röstwagen, *k* Saugrohr, *l* Saugkasten, *m* Kettenrad. Der Entzündungsapparat besteht aus einem kleinen mit Kohle gefeuerten Ofen, an dessen Stelle natürlich auch Gas- oder Ölbrenner verwendet werden könnten. Der Saugkasten ist 3810 mm lang bei 762 mm Breite, entsprechend einer Fläche von 2,9 qm. Die Wirkungsweise ist ohne weiteres klar. Die Wagen werden durch das Kettenrad von der unteren auf die obere Bahn gehoben, gleiten unter dem Beschickungstrichter und dem Anzünder hindurch luftdicht auf dem Luftkasten hin und fallen darauf in Führungen, in denen sie umgekippt und zu ihrem Ausgangspunkt zurückbefördert werden. Die Maschine ist auf den Werken der OHIO und COLORADO SMELTING AND REFINING CO. zu Salida, Colo., in Anwendung. Sie ist 9140 mm lang und die Höhe der Erzschrift

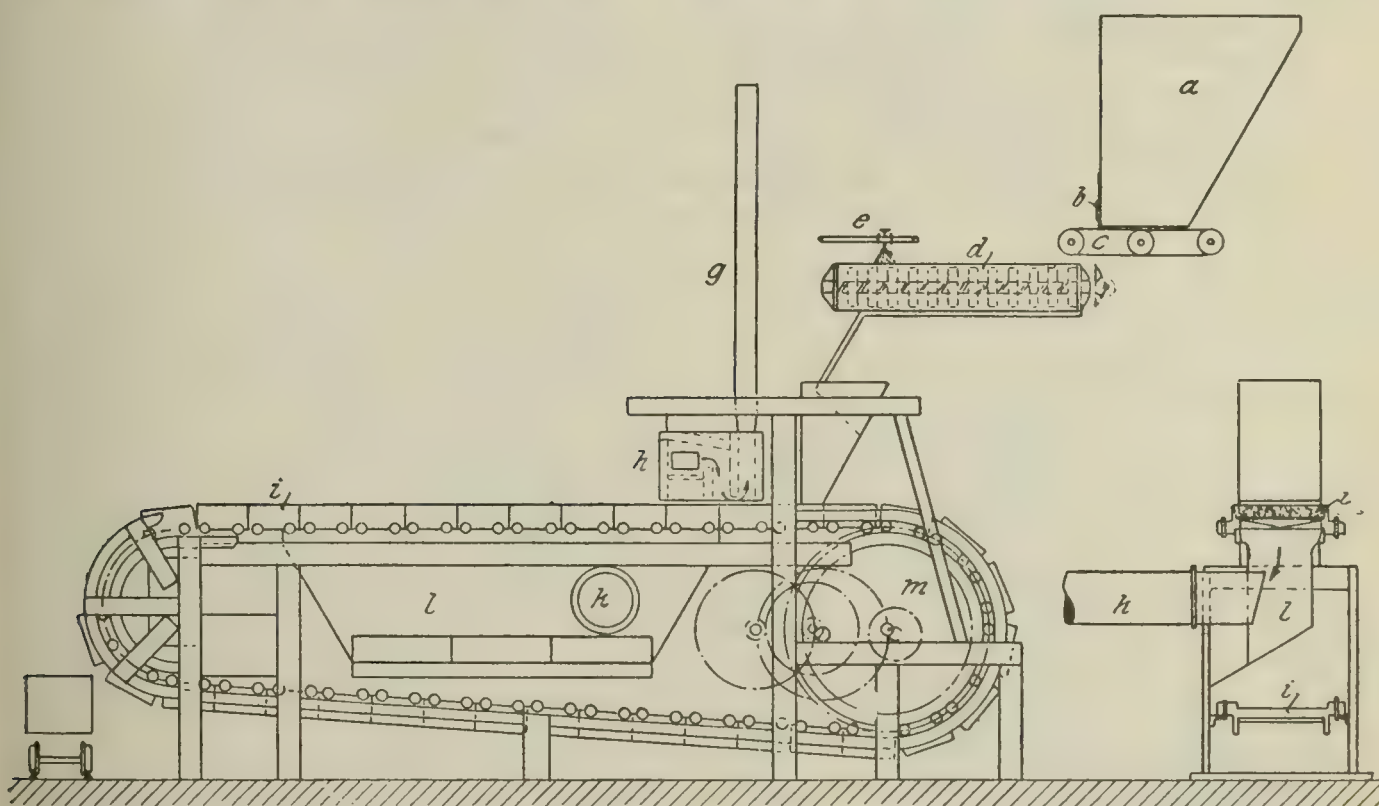


Abb. 278. Geradlinige Sintermaschine.

beträgt 100 mm. Es sollen 50 t Erz in 24 Stunden von 17,7 auf 4% Schwefel mit einem Unterdruck von 26 cm Wassersäule verarbeitet werden. Die Maschinen erfordern von 15–26 PS, die Geschwindigkeit der Röstwagen soll 203 mm pro Minute betragen. Die Kosten werden zu M. 2,30 pro Tonne einschließlich Hin- und Rücktransport angegeben.

Die horizontale Tischmaschine (E. M. 13. August 1910), wie sie auf den Garfieldwerken angewandt wird, besteht aus einem ringförmigen Fischgrätenrost von 4571 mm äußerem und 2438 mm innerem Durchmesser, entsprechend einer gesamten Rostfläche von 11,7 qm, von der 50% ausgenutzt werden. Der Tisch macht eine Umdrehung in 45 Minuten, und es werden auf dieser Maschine etwa 35 tons schwefelhaltiger Kupferkonzentrate von 30 auf 6% abgeröstet.

Der neueste Typ dieser Maschine, wie sie auf europäischen Hüttenwerken mit Erfolg in Betrieb steht, ist nach einem Patent von SCHLIPPENBACH, welches von der METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M., erworben wurde, zugleich für die Gewinnung von schwefliger Säure eingerichtet, welche je nach dem Grade ihrer Konzentration abgesaugt wird, um einen Teil der Gase direkt auf Schwefel-

säure verarbeiten zu können. Bei dieser Maschine (Abb. 279 und 280) besteht der Erzträger gleichfalls aus einem ringförmigen Herd, welcher unten durch einen Rost abgeschlossen und von einem darunterliegenden Kammerraum getrennt ist. Dieser Kammerraum ist in mehrere voneinander abgeschlossene Abteilungen geteilt, von denen jede durch eine Leitung mit einer Glocke in Verbindung steht. Herd mit Kammer und Leitungen ist um einen vertikalen Zapfen drehbar und wird außerdem durch die auf einem Schienenring ruhenden Rollen unterstützt. Der Tisch empfängt das Erz aus zwei hintereinander liegenden Trichtern. Der erste führt kaltes Erz zu,

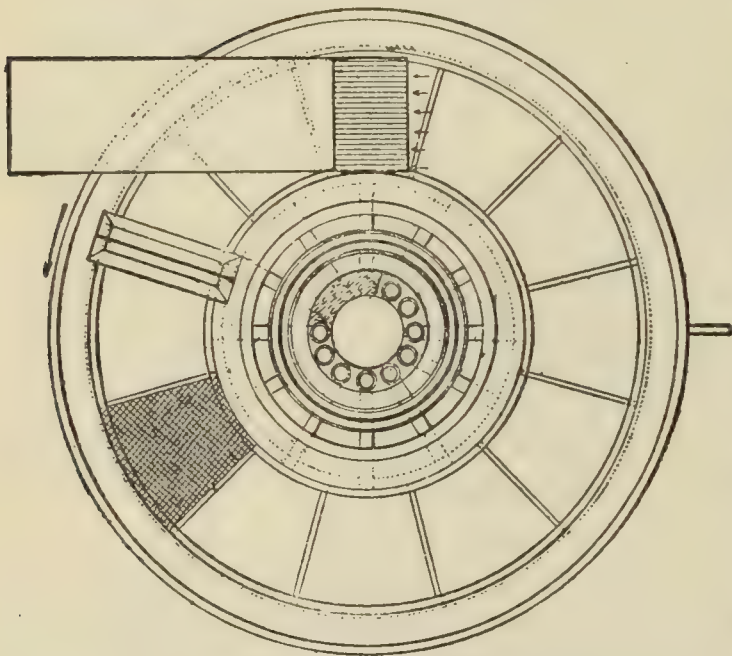
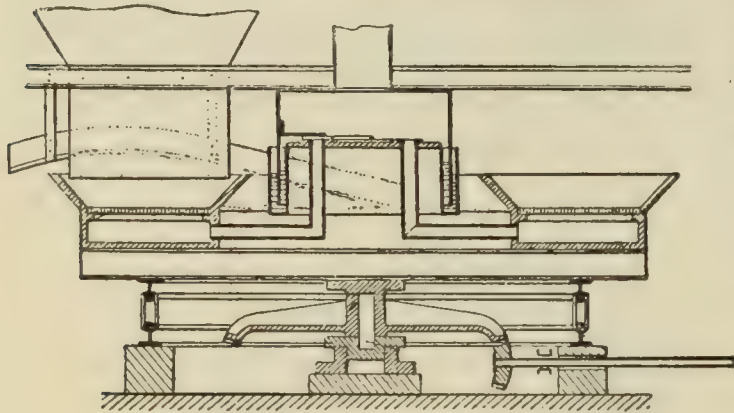


Abb. 279 und 280. Horizontale Tischsintermaschine.

welches auf dem Rost zu liegen kommt, der zweite heißes Erz, welches das kalte in einer schwachen Schicht überdeckt. Es ist klar, daß das Anzünden auch auf andere Weise erfolgen kann und auch erfolgen muß, wenn keine Vorröstung des Erzes stattfindet. Bei der weiteren Fortbewegung des Tisches wird der Luftstrom in bekannter Weise von oben nach unten durchgesaugt, bis das Erz entschwefelt und agglomeriert ist. An dieser Stelle wird das Röstgut durch eine rostartige Platte von der Breite des Rostes abgehoben, wobei der Rost frei wird und nachgesehen sowie gereinigt werden kann. Es leuchtet ein, daß das Ansaugen der Luft in dem Augenblick aufhören muß, in dem der Rost frei wird, um eine Verdünnung der schwefligen Säure zu vermeiden. Zu diesem Zwecke ist folgende Einrichtung getroffen. Von jeder Kammerabteilung führt, wie vorher erwähnt, eine Leitung zu der Sammelstelle für die Gase. Letztere besteht aus einem Bodenteil, welches mit den Leitungen fest verbunden ist und mit diesen an der Drehung des Herdes teilnimmt,

und einer fest aufgehängten Glocke. Die Verbindung der beiden Teile erfolgt durch einen ringförmigen Behälter, der mit Wasser, Sand od. dgl. gefüllt ist. An der inneren Wandung der Glocke ist eine schieberartige Platte befestigt, welche dicht auf dem oberen Rand des Bodenteils aufliegt und deren Dimensionen so gewählt sind, daß sie so weit die Mündungen der Leitungen bedeckt, als leere Rostabteilungen auf dem Herde vorhanden sind.

Die Maschinen auf der Bleihütte Binsfeldhammer der RHEINISCH-NASSAUISCHEN BERGWERKS- UND HÜTTEN-A.-G. zu Stolberg a. Rh. rösten in 24 Stunden 45–50 t des im HEBERLEIN-Ofen vorgerösteten Materials (*Z. angew. Ch.* 1913, 600).

Die Öfen enthalten unter den Rosten 24 Kammern, von denen 24 Rohre ausgehen. Durch Gabelung der Rohre können die Gase in 2 konzentrisch angeordnete Glocken geführt werden, die mit 2 getrennten Exhaustoren verbunden sind.

Gegeneinander versetzte Sperrflächen schalten die 6 Kammern zwischen Abnehmer und Trichter aus und teilen die Gasströme der verbleibenden 18 Kammern in zwei Hälften, von denen die eine mit 4–5 Vol.-% SO_2 in die Innenglocken, die zweite mit nur 0,6–0,7 Vol.-% SO_2 in die Außenglocke geht. Man erreicht hierbei, daß von dem effektiv verbrennenden S 90% in die reichen und nur 10% in die armen Gase gehen.

b) Verschmelzen der gerösteten Erze im Schachtofen.

Die Reduktion der gerösteten Erze erfolgt durch Verschmelzen mit verkoktem Brennstoff im Schachtofen. Das Röstgut besteht bei der in der heutigen Praxis allein in Betracht kommenden Verblaseröstung in der Hauptsache aus Oxyden und Silicaten, neben geringen Mengen von Sulfiden und Sulfaten. Nur im Falle, daß neben Blei auch gewinnbare Mengen Kupfer im Röstgut vorhanden sind, beläßt man in demselben eine entsprechend größere Menge Schwefel.

Bezüglich der chemischen Reaktionen im Hochofen sei hier nur das Notwendige bemerkt, während im übrigen auf die größeren Hüttenkunden von SCHNABEL, HOFMAN und COLLINS verwiesen sei.

Aus Bleioxyd in Pulverform oder in porösen Klumpen wird ein Teil des Bleies bereits im oberen Schachtofenraum durch die Einwirkung von Kohlenoxyd reduziert. Aus verschlackten Massen, die für die Ofengase naturgemäß undurchdringlich sind, wird das Blei aus dem Bleioxyde nur durch direkte Berührung mit dem glühenden Brennstoff in der Schmelzzone gebildet.

Aus Bleisilicat wird durch Kohlenoxyd kein Blei ausgeschieden, auch fester Kohlenstoff scheidet aus basischem Bleisilicat nur einen Teil des Bleies unter Erzeugung eines sauren Silicates aus. Dagegen wird Bleisilicat leicht durch Eisenoxydul und bei viel höherer Temperatur auch durch Kalk zerlegt, wobei Bleioxyd entsteht, welches letztere durch Kohle zu Blei reduziert wird. Das Eisenoxydul wird entweder durch Reduktion von Eisenoxyd im Hochofen gebildet, oder es wird aus Eisenoxydulsilicat durch Kalk ausgeschieden. In dem heißesten Teil des Ofens wird auch metallisches Eisen reduziert, welches Blei aus Oxyden und Sulfiden ausscheidet.

Bleisulfid, welches infolge unvollkommener Röstung als solches vorhanden ist oder durch Reduktion von Sulfat entsteht, wird, wie gesagt, durch metallisches Eisen bei hoher Temperatur oder durch Eisenoxydulsilicat und Kohle zerlegt und zu Metall reduziert, wobei indessen ein Teil des Bleisulfids von dem gebildeten oder auch sonst im Ofen vorhandenen Eisensulfid aufgenommen wird. Hierdurch entsteht der sog. Bleistein, ein lästiges Nebenprodukt, welches wegen seines Blei- und ev. auch Silbergehaltes sowie wegen seines Eisengehaltes eine Wiederverarbeitung erfordert. Es ist ein wesentlicher Vorteil des Verblaseprozesses, durch bessere Entschweflung des Röstgutes den Bleisteinfall auf einen geringen Betrag reduziert zu haben. Ein gewisser Teil Blei kann auch durch die aus den Röstreaktionsverfahren bekannte Reaktion von Bleisulfid auf Bleisulfat und Bleioxyd ausgeschieden werden.

Bleisulfat wird entweder durch Berührung mit Kohle zu Sulfid reduziert, welches sich in der erwähnten Weise verhält, oder es zersetzt sich mit Sulfid zu metallischem Blei und schwefliger Säure, oder es wird durch Kieselsäure bzw. durch saure Silicate in Bleisilicat verwandelt, dessen Verhalten bereits besprochen ist.

Von den Eisenoxiden war schon die Rede. Eisensulfid geht meist unverändert durch den Ofen hindurch, es wird in kleinen Mengen von der Schlacke aufgelöst, in größeren Mengen gibt es zu der erwähnten Steinbildung Veranlassung. Manganoxysulfide werden zu MnO reduziert, welches wie Eisenoxydul wirkt. Der Schmelzpunkt der Schlacke soll dabei ein wenig, die Leichtflüssigkeit aber wesentlich erhöht werden.

Zink ist dasjenige Metall, welches dem Bleischmelzer die meisten Schwierigkeiten bereitet. Zinkoxyd allein bildet mit Kieselsäure ein sehr schwer schmelzbares Silicat, wird dagegen von basischen Eisensilicatzuschlägen leicht aufgenommen. Indessen wird bei größerem Zinkgehalt die Schlacke strengflüssig und schließt Blei sowie Bleistein mechanisch ein.

Man geht daher in kalkreicher Schlacke nicht über 8%, bei kalkarmer nicht über 16–20% hinaus. Ein beträchtlicher Teil des Zinkoxyds entzieht sich der Verschlackung und wird durch glühenden Kohlenstoff in der Schmelzzone zu Zinkdampf reduziert, welcher im Ofen aufsteigt, in den oberen Teilen desselben durch Kohlensäure und Wasserdampf wieder oxydiert wird und sich dort an den Ofenwänden als sog. Ofenbruch absetzt, wodurch in verhältnismäßig kurzer Zeit schwere Versetzungen verursacht werden. Die nicht als Ofenbruch abgesetzten Zinkdämpfe entweichen mit den Gichtgasen und reißen dabei Blei und Silber mit. Zinksulfid ist noch schädlicher als Zinkoxyd, da es in geringerem Maße als das letztere in die Schlacke eingeht und dabei letztere sehr strengflüssig macht. Es geht auch in etwa gebildeten Stein über, macht ihn gleichfalls strengflüssig und vermindert sein *spez. Gew.*, so daß die Scheidung von Schlacke und Stein höchst schwierig wird. Man erhält infolgedessen reiche Schlacken, die nochmals geschmolzen werden müssen. Man sucht deshalb Zinksulfid nach Möglichkeit in Zinkoxyd zu verwandeln. Bei sehr hoher Temperatur wird Zinksulfid gleichfalls durch Eisen zersetzt, und es entweicht Zinkdampf, der die oben erwähnten Ofenbrüche vermehrt. Wegen der großen Schädlichkeit des Zinks sind für die Behandlung von sog. komplexen Erzen, d. h. Erzen, die neben verhältnismäßig geringen Mengen Blei große Mengen Zink enthalten, eine Reihe besonderer Methoden vorgeschlagen, auf die wir später kurz zurückkommen werden (s. S. 646, 649).

Kupferoxyd und Kupferoxydul werden zu Kupfer reduziert, welches bei seiner großen Verwandtschaft zum Schwefel in den Stein eingeht; bei knappem Schwefel geht ein Teil des Kupfers in Blei. Kupfersulfat wird teils zu Schwefelkupfer reduziert, teils in schweflige Säure, Sauerstoff und Kupferoxyd zerlegt.

Arseniate werden zum größten Teil zu Arsenmetallen reduziert, ein Teil wird als As_2O_3 verflüchtigt. In kleineren Mengen werden die Arsenmetalle von der Schlacke und dem Stein aufgenommen, in beträchtlicheren Mengen bilden sie die sog. Speise, die als Hauptbestandteil Eisen und Arsen enthält, daneben aber auch nicht ganz unwesentliche Mengen Blei, Kupfer und Silber aufnimmt. Bei Verflüchtigung von Arsen wird auch Blei und Silber mit verflüchtigt.

Antimoniate werden ähnlich wie die Arseniate zu Antimonmetallen reduziert, teils wird das Antimon verflüchtigt. Dagegen hat das Antimon im Gegensatz zu Arsen wenig Neigung zur Speisebildung, in welche es nur bei Gegenwart von Kupfer und Arsen in bemerkenswerter Menge eintritt. Dagegen wird Antimon von Blei leicht aufgenommen.

Gold und Silber werden zu Metall reduziert und vom Blei aufgenommen. Eine nicht unbedeutende Menge Silber tritt indessen in den Stein ein (weniger in

die Speise), so daß bei reichlicher Steinbildung und ungenügendem Absetzen des Steins größere Silberverluste entstehen. Auch in dieser Beziehung haben die Verblaseprozesse durch Beschränkung der Steinbildung segensreich gewirkt. Die Verflüchtigung von Silber im Hochofen ist, soweit es nicht als Haloidsalz in der Beschickung vorhanden ist, gering.

Kalk geht in die Schlacke, wodurch das *spez. Gew.* derselben verringert und ihre Trennung von dem Stein erleichtert wird. Andererseits wird die Schmelzbarkeit der Schlacken durch hohen Kalkgehalt beeinträchtigt. Kalkreiche Schlacken erfordern daher einen größeren Brennstoffaufwand als eisenreiche Schlacken und verursachen einen langsameren Ofengang. Besonders muß man bei zinkreichen Schlacken mit dem Kalkzuschlag vorsichtig sein, wie bereits oben erwähnt ist. Beim Verblasen von Erzen mit eisen- und kalkhaltigen Zuschlägen soll sich nach HOFMAN auch Calciumferrit $\text{CaO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ bilden, welches ein kräftiges Lösungsmittel für Kieselsäure bildet und so die Schlackenbildung im Konverter erleichtert.

Schwerspat wird teils zu Schwefelbarium reduziert, teils aber durch die Wirkung von FeS oder metallischem Eisen in Gegenwart von Kieselsäure bei hoher Temperatur in Bariumsilicat verwandelt, welches, obgleich selbst schwer schmelzbar, sich mit Eisenoxydulsilicat zu einem leicht schmelzbaren Doppelsilicat vereinigt. Das Schwefelbarium geht ganz in die Schlacke, wenn kein Stein vorhanden ist; sonst wird ein Teil des vorhandenen Schwefelbariums vom Stein aufgenommen. Schwerspat erniedrigt den Schmelzpunkt von Schlacken, erhöht aber ihr *spez. Gew.* und ist deshalb schädlich, außer bei gleichzeitigem Gehalt von MgO oder ZnO , welche Oxyde bei gleichzeitigem Schwerspatgehalt leichter gelöst und verschlackt werden.

Calciumsulfat wird teilweise zu Schwefelcalcium reduziert und als solches von der Schlacke aufgenommen, in der Hauptsache aber in Calciumsilicat verwandelt.

Magnesia verhält sich wie Kalk, macht aber in größeren Mengen die Schlacke strengflüssig, besonders bei einer gleichzeitigen Anwesenheit von Zink. Dagegen soll Magnesia bei barytischen Erzen günstig wirken, da es das *spez. Gew.* der Schlacke erniedrigt, ohne den Schmelzpunkt zu erhöhen oder die Leichtflüssigkeit zu vermindern.

Flußspat wirkt wegen seiner Dünnsflüssigkeit günstig und löst Calcium- und Bariumsulfat unzersetzt auf. Dagegen macht COLLINS darauf aufmerksam, daß die Gegenwart von Flußspat zu Irrtümern in der Kieselsäurebestimmung in der Schlacke Anlaß geben und dadurch eine falsche Möllierung herbeiführen könne.

Über die Rolle, die die Tonerde in der Schlackenbildung spielt, sind die Meinungen noch geteilt. Man glaubt, daß sie bei hohem Kieselsäuregehalt als Basis und bei niederem Kieselsäuregehalt als Säure auftritt. Daher betrachten manche Metallurgen die Tonerde als eine neutrale Substanz, welche man bei der Schlackenberechnung außer acht lassen dürfte. Nach HAHN (HOFMAN, 287) wirkt Tonerde immer als Basis und erfordert bei Anwesenheit in größeren Mengen (mehr als 7%) eine Erhöhung der Kieselsäure oder, was auf dasselbe herauskommt, eine Verminderung der Basen. Die letztere Ansicht deckt sich, wenigstens soweit normale Schlacken in Betracht kommen, mit den Erfahrungen des Verfassers, der bei starkem Tonerdegehalt der Schlacke bei unverändertem Kieselsäure- und Eisengehalt den Kalk herabsetzte und dabei stets gut gefahren ist.

Chemische Zusammensetzung von Bleischlacken. Um einen guten Schmelzgang zu erzielen, ist es in erster Linie erforderlich, daß der Kieselsäure-

gehalt der Schlacke zu dem Gehalt an Basen in dem richtigen Verhältnis steht. Man pflegt dieses Verhältnis als Silicierungsstufe zu bezeichnen. Je nachdem das Sauerstoffverhältnis zwischen Kieselsäure und Basen gleich 2:1, 1½:1, 1:1 oder ½:1 ist, pflegt man die entsprechenden Schlacken als Bi-, Sesqui-, Singulo- oder Subsilicate zu bezeichnen. Die meisten Bleischlacken sind annähernd Singulosilicate, doch kommen auch Sesquisilicate vor sowie solche Schlacken, die bezüglich ihrer Silicierungsstufe zwischen dem Subsilicat und dem Singulosilicat liegen.

Die nachstehende, dem Werke von COLLINS entnommene Tabelle gibt die Zusammensetzung einiger typischer Bleischlacken:

	Sauerstoff- verhältnis	SiO ₂	FeO MnO	CaO BaO MgO	Al ₂ O ₃	ZnO	Insgesamt	Bemerkungen
1. Eilers	1:1	28	50	12	—	—	90	} Al ₂ O ₃ + ZnO unter 7%
2. "	1:1	30	40	20	—	—	90	
3. Schneider	1:1	33	33	24	—	—	90	
4. Raht	1:1	35	27	28	—	—	90	
5. Hahn	1:1,25	34	50	12	—	—	96	} Al ₂ O ₃ + ZnO unter 2%
6. "	1:1,4	36	40	20	—	—	96	
7. Murray	1:1,50	39	32	25	—	—	96	
8. Schneider	1:1,38	34	24	30	10	—	98	
9. Koehler	1:2	40	26	16	10	4	96	} Al ₂ O ₃ unter 5% auch ZnS 4% auch BaSO ₄ 10%
10. Page	1:1,4	33	36	16	—	7	92	
11. Ropp	1:1,3	30	36	16	—	10	92	
12. Greenway	1:1	25	33	14	3	16	91	
13. Unterharz	3:2	17	35	7	6	20	85	2½% Pb
14. Globe	1:1,23	31	34	20	6	6	97	
15. Mapimi	1:1,06	28	44	15	3	6	96	
16. Aguas Calientes	1:1,32	32	35	18	3	7	95	
17. Monterey	1:1,37	32	31	19	7	7	96	1% Pb Pb 1,2% Pb 1% Pb 1%
18. San Luis Potosi	1:1,55	34	28	18	8	8	96	
19. Monterey Nr. 2	1:1,5	35	31	23	3	3	95	
20. Dapto	1:1,3	33	35	17	5	6	96	
21. Freemantle	1:2	39	26	15	12	4	96	Pb 1,75% u. mehr
22. Port Pirie	1:1,55	25	39	12	6	13	95	
23. Laurium	1:1,16	25	33	17	12	10	97	Pb 0,8%

Unter Sauerstoffverhältnis ist in der oben bezeichneten Tabelle der Bruch: Basensauerstoff/Kieselsäuresauerstoff verstanden.

Dieses Verhältnis ist auf Basis von Eisen (Mangan) und Kalk (Magnesia, Baryt) berechnet, Zink und Tonerde sind dabei als neutral betrachtet.

In der Praxis wird man seine Schlacke so einrichten, daß man einerseits mit einem Minimum von Zuschlägen auskommt, andererseits ist der Preis der Zuschläge ausschlaggebend. So wird man bei teuren Eisenzuschlägen lieber eine etwas kieselsäure- und kalkreichere Schlacke wählen und dafür eine etwaige Erhöhung des Koksverbrauches in den Kauf nehmen. Bei billigen und womöglich blei- und silberhaltigen Eisenzuschlägen wird man mehr Eisen und weniger Kalk in der Schlacke vorziehen. Besondere Vorsicht ist bei zinkreichen Erzen anzuwenden; für solche Erze ist die Schlacke 22 der Tabelle vielleicht besonders geeignet. Dagegen erscheint die Schlacke 13 nicht nachahmenswert. Im Gegenteil dürfte bei gleichzeitiger Anwesenheit von Baryt und Zink eine noch wesentlich kieselsäurereichere Schlacke als Nr. 22 bessere Dienste leisten.

ILES (Lead Smelting, 112) weist auf die Notwendigkeit hin, in solchen Fällen hochsilicierte Schlacken anzuwenden, um ihr spez. Gew. zu vermindern und ein gutes Absetzen des Steins zu ermöglichen, worin er zweifellos recht hat.

Als Brennstoffe für die Hochofenschmelzung verwendet man vorwiegend Koks und Holzkohle. Im allgemeinen ist Koks der Holzkohle vorzuziehen, da er vor

allem widerstandsfähiger und daher besser geeignet ist, das Gewicht der Schmelzsäule zu tragen, ohne zerdrückt oder zerrieben zu werden. Ferner wird der schwerer verbrennliche Koks in beschränkterem Maße als die Holzkohle durch die aufsteigende, bei der Reduktion der Oxyde gebildete Kohlensäure angegriffen. Rohe Brennstoffe haben stets den Nachteil, daß durch die bei ihrer Zersetzung eintretende Gasentwicklung Wärme gebunden wird, ferner beeinträchtigen sie durch die bei ihrer Zersetzung stattfindende Volumenveränderung den gleichmäßigen Niedergang der Schmelzmaterialien. Indessen sind in den Vereinigten Staaten Gemenge von Koks und Holzkohle sowie von Koks und bituminöser Kohle gelegentlich verwandt worden. Darüber, ob die Reduktion im Bleihochofen durch festen Kohlenstoff oder durch Kohlenoxyd erfolgt, sind die Meinungen geteilt. In den meisten Lehrbüchern (SCHNABEL, COLLINS u. s. w.) legt man der Reduktion durch Kohlenoxyd keinen oder sehr geringen Wert bei. Im Gegensatz hierzu legt DWIGHT auf die Reduktion durch Kohlenoxyd den höchsten Wert¹, zumal es sich im Bleihochofen nicht nur um die Reduktion von Bleioxyd, sondern auch von Eisenoxyd handelt, die bekanntlich durch Kohlenoxyd unter viel geringerem Wärmeverbrauch als durch festen Kohlenstoff reduziert werden. DWIGHT hält daher die Reduktion durch Kohlenoxyd für den idealen Zustand im Hochofen, da hierdurch die Verbrennungszone niedrig gehalten und den Gasen Gelegenheit gegeben wird, ihre Wärme aufzugeben und ihre reduzierende Wirkung auszuüben. Infolgedessen wird auch die Neigung zu Oberfeuer und damit auch zu Flugstaubbildung und Verflüchtigung von Blei vermindert.

Diese Schlußfolgerungen DWIGHTS erscheinen sehr logisch und entsprechen vollständig den in der Eisenhüttenkunde vorgetragenen Theorien. Man würde sich auf diese Weise auch zum Teil die Leichtigkeit erklären, mit der gut verblasenes Röstgut im Hochofen schmilzt, denn gerade die Porosität desselben sollte die Wirkung von Kohlenoxydgasen in ausgezeichnetem Maße befördern.

Hochöfen. Die alten Ofenkonstruktionen von geringer Höhe, mit Rauhgemäuer, einseitiger Windzuführung, Sumpfofenzustellung und Erweiterung des Ofens nach der Formenebene können als unwirtschaftlich und vollständig veraltet ganz außer Betracht bleiben. Die moderne Bleiverhüttung erfolgt in höheren Öfen von rundem oder rechteckigem Querschnitt mit symmetrisch verteilten Formen und wassergekühlter Schmelzzone. Das Profil zeigt in allen Fällen eine starke Verengung des Querschnittes in der Schmelzzone, wodurch eine hohe Schmelztemperatur und demzufolge auch eine gute Reduktion des Bleies und die Erzeugung reiner Schlacken begünstigt wird. Von dem Schmelzraum aus steigt der Durchmesser bei Rundöfen gewöhnlich gleichmäßig bis zur Gicht, während bei rechteckigen Öfen der Übergang vom Schmelzraum zum Schacht durch die Rast vermittelt wird. Durch die Erweiterung des Ofenprofils nach oben wird der Gasstrom im oberen Ofenraum verlangsamt, wodurch die Hitze der Abgase besser ausgenutzt und die Reduktionswirkung derselben verstärkt wird. Hand in Hand damit geht naturgemäß die Verringerung der Bleiverluste durch Verflüchtigung.

Die Höhe der Öfen richtet sich nach der Natur der Erze und der zu verwendenden Zuschläge. Bei bleireichen Erzen und bei Erzeugung einer eisenreichen, verhältnismäßig leichtschmelzenden Schlacke kommt man mit niedrigeren Öfen aus als bei bleiarmem Erz und kieselsäure- und kalkreichen Schlacken. Die Höhe der Öfen über den Formen beträgt 3–7 m. Die Entfernung von der Formenebene bis zum tiefsten Punkte des Herdes (die Tiegelhöhe) schwankt zwischen $\frac{1}{2}$ –1 m, über

¹ INGALLS, Lead Smelting and Refining, S. 75.

1 m pflegt man nicht hinauszugehen, um ein Erkalten des Bleies zu vermeiden. Der Durchmesser der Formen beträgt 60–100 mm, am meisten sind Russeldurchmesser von 75–90 mm gebräuchlich. Die Anzahl der Formen pflegt bei modernen Öfen zwischen 12 und 20 zu betragen. Die Breite der Öfen in der Formenebene (bzw. bei Rundöfen der Durchmesser derselben) schwankt gewöhnlich zwischen 1 m und 1,5 m; größere Breiten sucht man im allgemeinen zu vermeiden, mit der Breite bzw. dem Durchmesser auch die Windpressung wachsen muß, damit der Wind bis zur Ofenachse vordringt und kein toter Kern entsteht. Einer starken Windpressung sind aber durch vermehrte Bleiverflüchtigung und die Gefahr der Eisenreduktion (Bildung von Eisensauen) Grenzen gezogen. Rechteckige Öfen sind daher besser für größere Produktionen geeignet als Rundöfen, da man bei gleichbleibender Breite die Länge der Öfen stark vergrößern kann. Die Windpressung beträgt bei runden Öfen nach COLLINS 26–52 cm Wassersäule bei einem Durchmesser von 914–1067 mm, und 70–105 cm bei größeren Rundöfen von 1219–1523 mm.

Bei den rechteckigen amerikanischen Öfen verwendet man nach HEBERLEIN (*Met. u. Erz* 1913, 723) Windpressungen von 120–160 cm Wassersäule. Die Länge der Ofen schwankt nach demselben Autor zwischen 2,4–3,7 m, bei einer Breite von 914–1067 mm. Der ebenfalls von einer amerikanischen Gesellschaft erbaute Hochofen zu Laurium (Griechenland) hat 4 m Länge.

Die Entfernung des Bleies aus dem Tiegel erfolgt kontinuierlich durch den sog. ARENTschen Stich, welcher im wesentlichen aus einem in die Tiegelwand eingebauten oder ausgebohrten Kanal besteht, der schräg nach außen aufsteigt und in ein schüsselartiges Gefäß, den sog. Bleibrunnen einmündet. Durch das auf dem Bleibad ruhende Gewicht der Schlacke und Beschickung steht das Blei im Bleibrunnen etwas höher als im Tiegel und kann von dort ausgeschöpft oder in Formen gegossen werden. Bei bleiarmer Erzen versetzt sich der ARENTsche Stich leicht und muß man versuchen, ihn durch Einführen einer eisernen Stange offen zu halten. Doch versagt dieses Mittel oft, und man ist dann genötigt, das Blei abzustecken, wodurch der Ofengang ungünstig beeinflußt wird, da das plötzliche Hereinfallen größerer ungeschmolzener Massen aus der Beschickungssäule leicht Anlaß zur Bildung von Ansätzen im Herde gibt. Außerdem wird, da das Abstecken bei abgestelltem Gebläse geschieht, der Ofen abgekühlt und die Leistung verringert. Dennoch muß man bei kupferreichen Erzen (mit mehr als 12% Kupfer) auf den ARENTschen Stich verzichten, da sich bei solchen Erzen schwerschmelzige Legierungen von Blei und Kupfer bilden, die den Tiegel allmählich zusetzen.

Die Verwendung von heißem Wind hat sich nicht eingebürgert, da die beim Bleischmelzen erforderlichen Temperaturen mit kaltem Wind bequem erzeugt werden können. Man glaubt im allgemeinen, bei Verwendung von heißem Wind eine starke Bleiverflüchtigung sowie die Bildung von Eisensauen befürchten zu müssen.

Bei allen neuen Bleischmelzöfen ist die Schmelzzone mit einem Wassermantel (water jacket) versehen, der aus einzelnen Kühlstücken zusammengesetzt ist. Diese bestehen bei runden Öfen aus hohlen Segmenten, bei rechteckigen aus parallel-epipedischen Kästen, die miteinander verbolzt und verschraubt sind und die Büchsen zur Durchleitung des Windes aufnehmen. Die Kühlkästen werden aus Guß- oder Schmiedeeisen hergestellt. Ihre Höhe beträgt gewöhnlich 1370–2100 mm. Das Mittel der Windbüchsen befindet sich 250–300 mm über dem Boden des Kühlstückes, und die Rast beginnt 200–300 mm über der Formenmitte. Da die Hauptlast des Ofenschachtes auf gußeisernen Säulen ruht, können die Kühlkästen selbst

leicht sein. Im Gegensatz zu den Kupferöfen, deren Schacht häufig mit Wassermantel versehen ist, haben die Schächte von Bleiöfen meistens keine Wasserkühlung. Versuche, die in dieser Hinsicht in Australien gemacht worden sind, haben ungünstige Resultate ergeben. Insbesondere hat man eine Vermehrung des Brennstoffverbrauches und eine stärkere Neigung zur Bildung von Ofenansätzen beobachtet. Der Wasserverbrauch stellt sich nach COLLINS bei normalen amerikanischen Hochöfen von $1070 \times 3050 \text{ mm}$ Formenquerschnitt zur Sommerszeit auf 200 l pro Minute. Mit Rücksicht auf den Brennstoffverbrauch und den Verschleiß der Kühlstücke soll man den Wasserzufluß so regulieren, daß das Wasser so heiß als möglich, aber noch ohne Dampfentwicklung abläuft. Man rechnet, daß etwa 10% der aus dem Brennstoff entwickelten Wärme mit dem Kühlwasser verloren gehen.

Einen Rundofen mit 8 Formen stellen die Abb. 281 und 282 dar. In diesen bedeutet *S* den Schacht, *C* den den Kernschacht umgebenden Mantel aus Schmiedeeisen; die 4 gußeisernen Säulen *v*, welche den Eisenmantel und den größten Teil des Mauerwerks tragen, sind in Abb. 282 erkennbar, *G* sind die Kühlstücke von 200 mm Weite und 500 mm Höhe. Die Düsen *y* liegen in Büchsen, welche durch die Wände der Kühlkästen hindurchgeführt sind. Das Kühlwasser wird durch ein kleines Rohr von unten in jeden Kühlkasten eingeführt und tritt durch ein zweites oberes Rohr aus. Der Wind wird den Düsen aus der Ringleitung *R* mittels der Rohre *p* zugeführt. Die Wand des Tiegels *T* besteht aus feuerfesten Ziegeln. Die Öffnung *n* am Boden des Tiegels dient zum Abstechen von Blei und Stein in darunter gefahrene Gefäße; *m* ist der Schlackenstich, *W* ist ein in die Gicht des Ofens eingehängter Blechzylinder, welcher die Ofengase veranlaßt, in das Gasabführungsrohr *B* zu treten.

Die Leistung derartiger Öfen beträgt nach SCHNABEL bei 23 mm Quecksilbersäule $30\text{--}35 \text{ t}$ Erz täglich mit einem Koksverbrauch von 22% vom Erzgewicht. Der Durchmesser des Ofens in der Formenebene ist $1,5 \text{ m}$ und an der Gicht 2 m . Das sind übrigens ältere Angaben. Nach neueren Mitteilungen (*Met.* 1905, 411) sollen moderne Pilzöfen von 2 m Durchmesser mit 30 Düsen bei 25 mm Quecksilbersäule 100 t Beschickung mit einem Koksverbrauch von 8,5% durchsetzen.

Bei einem Vergleich dieser beiden Angaben ist zu berücksichtigen, daß die erstere sich auf Erz, die letztere auf die gesamte Beschickung bezieht. Auch dürfte in den modernen Öfen H.-H.-Gut verschmolzen werden, was bei den alten Öfen nicht der Fall ist.

Als Beispiele moderner Öfen amerikanischer Bauart seien die Hochöfen von Laurium (Griechenland) und von Port Pirie (Broken-Hill) aufgeführt.

Der Ofen von Laurium (Abb. 283 und 284) hat einen Querschnitt in der Formenebene von $4,06 \times 1,22 \text{ m}$, eine Gesamthöhe bis zum Gichtboden von 8 m und eine Höhe über den Formen von 6 m . Der Wind wird durch 22 Formen zugeführt, von

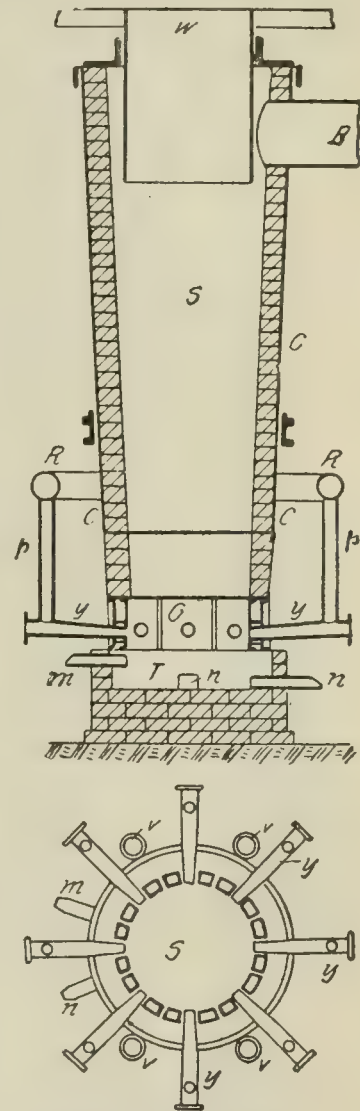


Abb. 281 und 282.
Rundhochofen.

denen 2 auf den kurzen Seiten liegen. Die Leistung des Ofens soll 300–330 *t* bei einem Koksverbrauch von 14 % betragen.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, wird die Gicht des Ofens durch eine Haube verschlossen, welche ein Abzugsrohr für die Gase enthält. Die Haube hat Hängetüren, durch welche die Charge mittels seitlich kippbarer Karren eingestürzt wird. Schlacke und Stein fließen bei *A* in einen fahrbaren Vorherd *B* ein. Der Ofen hat 2 ARENTSche Stiche, von denen indessen nur einer ständig in Betrieb ist.

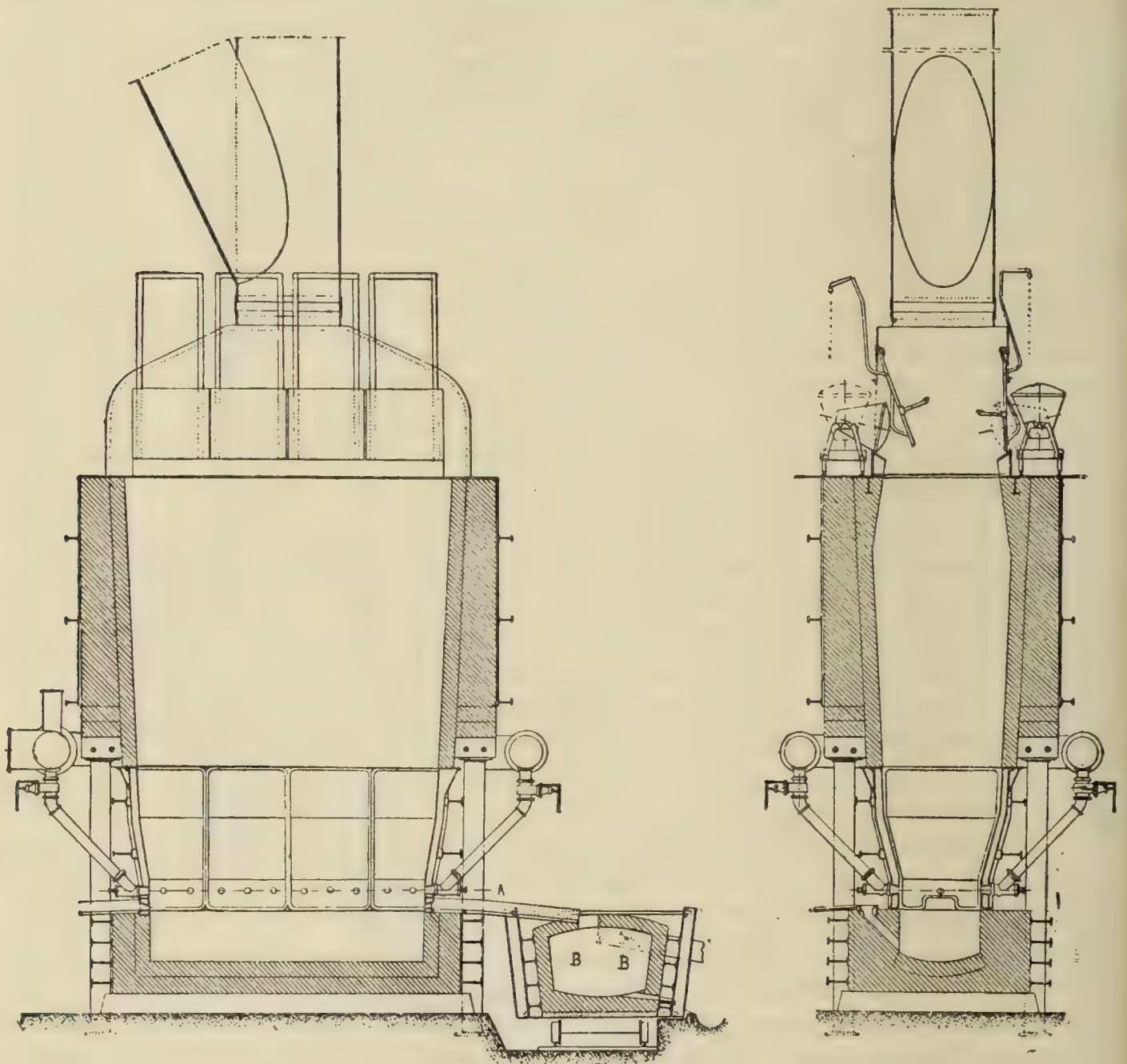


Abb. 283 und 284. Hochofen von Laurium.

Der Ofen zu Port Pirie ist in Abb. 285 und 287 dargestellt. Er hat einen Formenquerschnitt von 1575×5385 mm, eine Höhe über den Formen von 6095 mm und eine Gesamthöhe von 7543 mm. Auf jeder Seite befinden sich 11 gußeiserne Kühlkästen mit je einer Form. Die Gase werden durch ein DARBY'Sches Zentralrohr von 1219×2438 mm Querschnitt abgezogen. Der Koksverbrauch beträgt nach den gemachten Angaben 840 Pfd. auf eine Charge von 5600 Pfd, demnach 15 %. Der Koksverbrauch erscheint gegenüber den oben für die Pilzöfen mitgeteilten Zahlen auffallend hoch. Immerhin hängt er sehr von der Natur der zu verschmelzenden Erze, der Qualität des Kokes und der Güte der vorhergegangenen Röstung

ab. Daß man auch mit rektangulären Öfen glänzende Betriebsergebnisse erhalten kann, beweist der Ofen der RHEINISCH-NASSAUISCHEN BERGWERKS- UND HÜTTEN-A.-G. zu Stolberg, wo man auf 100 t Erz mit 7–7½ t Koks auskommt. Die früher von Anhängern der Rundöfen aufgestellte Behauptung, daß die rechteckigen Öfen Koksesser seien, läßt sich daher nicht aufrechterhalten.

Bezüglich der Vorrichtung zum Beschicken der Öfen und Abführung des Rauches gibt es verschiedene Systeme. Bei einigen Öfen zieht man die Gase durch ein über die Gicht hinausragendes Rohr oder Schornstein ab und beschickt durch seitliche Türen (Laurium). Dieselben sollen zur Verschmelzung nicht zu zinkreicher Chargen besonders geeignet sein. Bei anderen Anlagen beschickt man den Ofen von oben und zieht die Gase unter der Gicht ab. Diese Einrichtung ist in mancher Hinsicht bequemer, erfordert aber einen etwas stärkeren Zug, was mit Rücksicht auf Bleiverflüchtigung nicht vorteilhaft ist.

Bei diesen Öfen bedeckt man, wenn die Öfen per Hand beschickt werden sollen, die Gicht mit eisernen Platten unter Aussparung zweier Chargieröffnungen, die so angeordnet sind, daß der Arbeiter die Charge ausbreiten und etwaige Ansätze erreichen kann. Der in dem Freiburger Ofen (Abb. 281 und 282) angebrachte Zylinder, nach dem ursprünglichen Erfinder (PFORT 1842) auch PFORTScher Gasfang genannt, wird jetzt wenig mehr angewandt. Er hat den Nachteil, daß er ein Abstoßen der

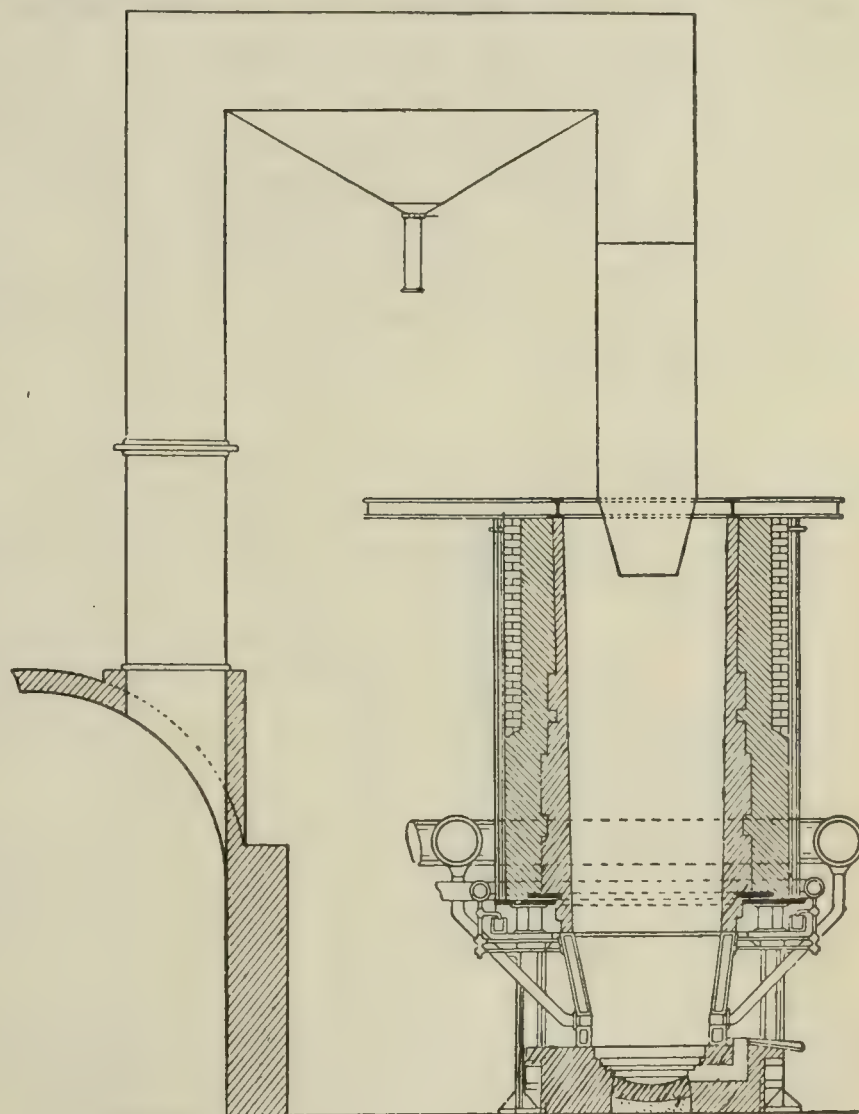


Abb. 285. Hochofen zu Port Pirie.

Ofenansätze erschwert. Ferner soll er das Abrollen der groben Beschickungsteile nach den äußeren Seiten und der feineren nach dem Innern der Beschickungssäule befördern und damit die naturgemäße Tendenz der Ofengase, längs der Wände aufzusteigen, verstärken.

Nach Meinung des Verfassers kann man diesem Übelstand abhelfen, wenn man die Beschickung über einen A-förmigen Verteiler in den Trichter fallen läßt, da in diesem Falle die gröberen Teile von den Wänden des Trichters nach der Mitte zu zurückgeworfen werden, während das feine Gut am Rande des Trichters niedergeht. Das Abstoßen der Ofenansätze ist überhaupt eine für einen flotten Ofengang nachteilige Maßregel; in den meisten Fällen wird man vorziehen, einer übermäßigen Bildung von Ofenansätzen durch andere Maßnahmen, insbesondere eine geeignete Gattierung der Beschickung, entgegenzuarbeiten.

Auf den Port Pirie-Werken werden, wie oben erwähnt, die Gase durch ein Zentralrohr (DARBYS Gasfang) abgezogen, wobei die Beschickung in den Zwischenraum zwischen Zentralrohr und Ofenwänden eingefüllt wird. Durch diese Einrichtung wird der Tendenz der Ofengase, an den Wänden aufzusteigen, jedenfalls am besten entgegengewirkt.

Der Betrieb beim Erzschnmelzen.

Die Herstellung des Möllers geschieht entweder in großen Haufen, den sog. Erzbetten, die zur Erzielung einer guten Mischung in horizontalen Schichten aufgetragen und alsdann senkrecht abgestochen werden, oder man entnimmt die gewogenen Mengen von Erzen und Zuschlägen aus Vorratstrichtern, so daß die Möllierung sozusagen im Wagen selber vor sich geht¹. Das letztere System, welches sich beispielsweise auf der Bleikupferhütte zu Tooele (Vereinigte Staaten) in An-

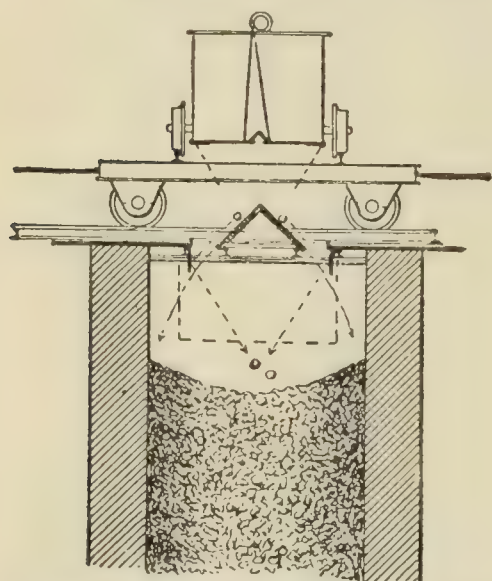


Abb. 286. Beschickungsvorrichtung der Hochöfen.

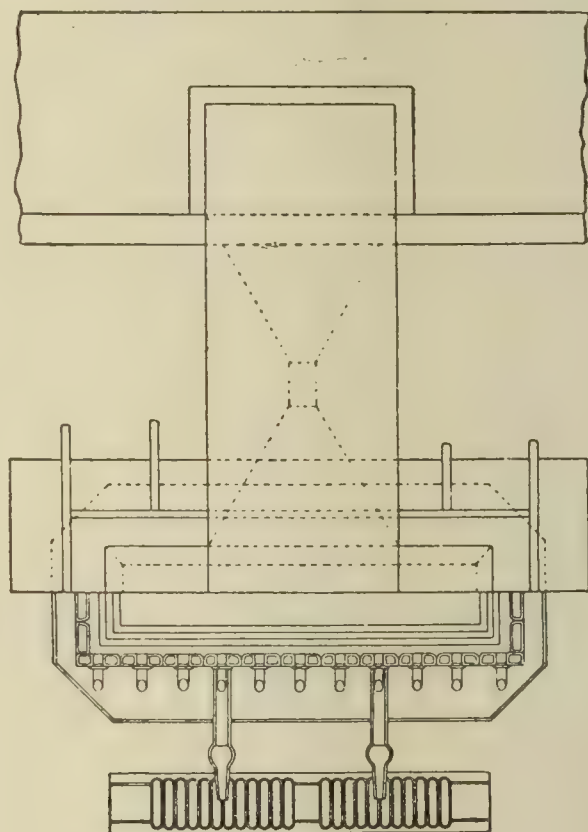


Abb. 287.
Hochofen zu Port Pirie.

wendung findet, ist für einen Großbetrieb besser geeignet; indessen dürfte die Mischung weniger gründlich ausfallen als bei Herstellung von Erzbetten und in solchen Fällen, wo größere Mengen von Zuschlägen und ev. oxydischen Erzen im Hochofen selbst erfolgen, nicht sehr empfehlenswert sein.

Bezüglich der Größe der Chargen ist zu berücksichtigen, daß kleine Chargen leichter eine vorzeitige Entzündung des Brennmaterials mit nachfolgendem Oberfeuer zur Folge haben, was wiederum ein vorzeitiges Schmelzen, mangelhafte Reduktion und Abkühlung der Schmelzzone nach sich zieht. Größere Chargen sind daher den kleineren vorzuziehen. Auf modernen Werken geschieht das Beschicken der Öfen in Wagen, die, falls das Terrain eine terrassenförmige Anlage der Hütte nicht gestattet, auf geneigten oder vertikalen Aufzügen auf die Gicht befördert werden. Bei dem Ausstürzen der Charge ist, wie früher erwähnt, ein besonderes Gewicht darauf zu legen, daß die gröberen Teile der Beschickung nach innen kommen, um der Tendenz der Gase, an den Ofenwänden aufzusteigen, entgegenzuwirken.

¹ Bericht von HEBERLEIN, *Met.* 1913, 719.

Eine derartige Einrichtung zur Verteilung des Materials ist in Abb. 286 dargestellt. Die Wirkungsweise des in die Hochofengicht eingebauten Verteilers ist durch die eingezeichneten Pfeile angedeutet. Der Beschickungswagen hat dabei einen flachen Boden, der aus zwei in der Mitte sich öffnenden Türen besteht. Dieselbe Materialverteilung erreicht man, wenn man einen Wagen mit A-förmigem Boden verwendet, durch welchen die Beschickung gleichfalls gegen die Ofenwände geworfen wird. In beiden Fällen sind gewöhnlich noch transversale Verteiler vorgesehen, um Unregelmäßigkeiten in der Beladung der Wagen zu korrigieren. In manchen Konstruktionen der letzteren Art sind die Wagen auch mit abhebbaren Oberkasten versehen, in welchem Falle man dem Bodenstück vorteilhaft eine vierseitig pyramidale Form geben kann, um die Charge gegen die 4 Wände des Ofens zu werfen. Eigenartig ist die Beladeweise in Laurium. Dort werden die 600 kg fassenden Seitenkipper (Abb. 284) abwechselnd an die eine und an die andere Seite des Ofens gefahren. Wenn die Wagen ausgestürzt werden, öffnen sich die mit Gegengewicht versehenen Türen automatisch, und die Charge gleitet auf geneigten gußeisernen Platten in den Ofen, wobei die gröberen Stücke bis in die Mitte der Beschickungssäule rollen, während das Feine näher der Ofenwandung zurückbleibt. Während die Wagen zu Laurium nur 600 kg fassen, haben amerikanische Wagen meistens ein Ladegewicht von 4–6 t.

Bezüglich der Stückgröße des Hochofenmaterials soll man nach DWIGHT (INGALLS, S. 78.) die bestgehende Beschickung erhalten, wenn man $\frac{1}{3}$ der Charge 127–50 mm, $\frac{1}{3}$ 50–12 mm und $\frac{1}{3}$ unter 12 mm Durchmesser hat. Bei Öfen, die ausschließlich oder vorwiegend leicht reduzierbares H.-H.-Gut verschmelzen, braucht man indessen in dieser Beziehung nicht allzu ängstlich zu sein, da bei diesem Material eine Zerkleinerung bis zu Kinderkopfgröße ausreichend zu sein pflegt.

Entschieden schädlich ist zweifellos ein großer Prozentsatz Feingut, welches, der Hochofencharge in größeren Mengen zugesetzt, die Ofenleistung verringert, die Gasspannung vermehrt, sowie ein ungleiches Aufsteigen der Ofengase und damit einen unregelmäßigen Schmelzgang und Oberfeuer veranlaßt. Sehr unangenehm ist auch das Voreilen des Feinerzes vor die gröberen Teile der Beschickung, welches eine Entmischung der Charge und fehlerhafte Schlackenbildung zur Folge hat. Letztere ist notwendigerweise mit starken Metallverlusten verbunden. Man sucht diesem Übel durch Verblasen oder Brikettieren des Feinerzes zu begegnen. In allen Fällen, wo es sich nicht gerade um silber- und goldreiche Erze handelt, ist das Verblasen als das billigere und bequemere Verfahren vorzuziehen, vorausgesetzt, daß die Beschickung genügend Schwefel enthält. Wenn brikettiert werden soll, pflegt man das Roherz unter Kalkzusatz mit geröstetem Erz oder Rösthüttenflugstaub, also solchen Substanzen, die einen gewissen Prozentsatz Sulfat haben, gründlich zu mischen und in besonderen Pressen unter starkem Druck zu komprimieren.

Auf einzelnen Werken werden diese Briketts noch in besonderen Öfen bis zum Sintern gebrannt.

Entfernung von Schlacke und Stein Bei kleinen und mittleren Öfen wird die Schlacke mit dem Stein in gewissen Zwischenräumen abgestochen, worauf man die Stichöffnung mit einem Tonpfropfen verschließt und die Schlacke wieder dicht bis unter die Formenebene steigen läßt. Die gewöhnlichen gußeisernen Schlackenstiche werden dadurch wieder abgekühlt und halten längere Zeit. Bei großen Öfen, bei denen ein fast kontinuierliches Ausfließen der Schlacke stattfindet, pflegt man

auch wassergekühlte Schlackenstiche aus Flußeisen oder Kupfer anzuwenden, letztere besonders, wenn viel Stein oder Speise erzeugt wird.

Das Auffangen der Schlacke geschieht am einfachsten in fahrbaren konischen Schlackentöpfen, in denen sich Schlacke und Stein in verschiedenen Schichten übereinander absetzen und nach dem Erstarren durch Handscheidung leicht getrennt werden können. Bei größeren Produktionen sind zur Erzielung einer guten Trennung von Schlacke und Stein eine große Anzahl Schlackentöpfe und dementsprechend auch viel Raum erforderlich, auch ist der Verschleiß der Schlackentöpfe bedeutend. Andererseits ist bei einigermaßen reichlicher Steinbildung die Scheidung nicht gründlich, so daß viele Steinpartikelchen mit der Schlacke auf die Halde wandern.

Dem genannten Übelstande sucht man entweder durch Anbringung eines sog. inneren Vorherdes oder durch besondere Einrichtungen zur Steinseparation außerhalb des Ofens abzuhelpen. Der innere Vorherd besteht im wesentlichen aus einem in der Ofenbrust angebrachten gußeisernen, mit Wasser gekühlten oder mit feuerfestem Futter versehenen Kasten ohne Boden, in dem die Schlacke von unten eintritt und oben durch eine Rinne in einen Schlackenbehälter abläuft, während der Stein in einem tieferen Niveau von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Diese Einrichtung scheint sich nicht bewährt, insbesondere keine steinfreie Schlacke geliefert zu haben. Zu den Apparaten für die Steinseparation außerhalb des Ofens gehört zunächst der sog. Überlaufstopf. Er stellt einen gewöhnlichen Schlackentopf größerer Abmessungen dar, der mit einem hochgelegenen Schlackenablauf und einem tiefer gelegenen Steinstich versehen ist.

In größeren modernen Werken ersetzt man diese ziemlich primitive Einrichtung durch einen fahrbaren Vorherd von großem Fassungsraum. Ein Vorherd dieser Art zur Aufnahme von 20 t Schlacke und Stein steht zu Laurium in Anwendung. Die Einrichtung desselben ist aus Abb. 283 ersichtlich.

Bei Darstellung von sehr silberreichem Werkblei ist auch der Stein sehr silberreich. In solchen Fällen pflegt man, um etwaigen Steinverlusten vorzubeugen, entweder eine doppelte Separation in Vorherden und Töpfen, oder eine einfache Separation in einem besonderen Flammofen vorzunehmen. Letzterer wird alsdann mit einer besonderen Feuerung versehen, um die Schlacke flüssig zu erhalten und dem Stein eine bessere Gelegenheit zum Absetzen zu geben.

Eine Anlage dieser Art findet sich zu Monterey. Dort wird die ganze Schlacke samt dem Stein in große fahrbare Schlackentöpfe von 6 t Fassungsraum in Zwischenräumen abgestochen. Wenn ein Topf voll ist, wird er von einer kleinen Lokomotive zu dem Separierofen gezogen und die flüssige Schlacke in ihn entleert. Die in dem Topf zurückbleibenden Schalen sind besonders steinreich, da sich der Stein in den zuerst abgekühlten, an den Wänden des Topfes anhaftenden Krusten besonders anreichert. Diese Schalen gehen daher zur Hochofenarbeit zurück. Ein Ofen nimmt über 1000 t Schlacke täglich auf, was die ganze Produktion der Anlage darstellt; durch Anordnung eines zweiten Ofens ist die notwendige Reserve für die alle 2–3 Wochen am Ofenfutter erforderlichen Reparaturarbeiten geschaffen.

Der Schlackenabstich befindet sich in der Nähe der Feuerbrücke. Die gereinigte Schlacke wird hier fast kontinuierlich in 4 elliptische Schlackentöpfe von 4 t Fassungsraum abgestochen, die von einer kleinen Lokomotive zur Schlackenhalde gezogen werden.

Die Abstiche für Stein und ev. abgesetztes Blei befinden sich untereinander am entgegengesetzten Ende. Der Stein wird alle 3–4 Stunden in einen Topf von 7–8 t Fassungsraum abgestochen, der von einer Lokomotive abgefahren und alsdann mittels eines Schneckengetriebes gekippt wird, so daß sich sein Inhalt in 10–11 kleinere Töpfe von 700–800 kg Fassungsraum entleert. Letztere werden nach hinreichender Kühlung von Hand gekippt, die Steinblöcke zerschlagen und das vorzerkleinerte Material einem Steinbrecher zur weiteren Zerkleinerung zugeführt. Das Blei wird einmal im Tage durch einen tiefer liegenden Stich mit dem gleichzeitig ablaufenden Stein in die Handtöpfe gefüllt, in welche man Haken eintaucht, um den Steindeckel nach dem Erkalten abzuheben, worauf man das Blei in Formen einfüllt. Der Kohlenverbrauch des Ofens beträgt 1% des Gewichts der gefallenen Schlacke. Auf einzelnen Werken wird die Schlacke zum Zweck einer bequemen Entfernung granuliert. Hierbei ist zur Vermeidung von Explosionen wesentlich, daß der Schlackenstrom nicht in den Wasserstrom von oben hineinfällt, sondern von dem Stich aus in diesen ruhig und womöglich mit beträchtlicher Geschwindigkeit hineinfließt.

Eine derartige Einrichtung befindet sich beispielsweise in Laurium, wo zwei Arbeiter pro Schicht genügen sollen, um bei einem Ofen von 300 t Durchsatz täglich die gesamte Schlacke zu bewältigen und außerdem die dabei fallenden Mengen von Stein und Speise zu zerschlagen und zu verladen.

Als ein besonderer Apparat zur billigen Handhabung von Stein sei noch derjenige von KILKER erwähnt, der auf den Werken von East Helena mit Erfolg angewendet wird. Dieser besteht im wesentlichen aus 16 horizontalen, im Kreise angeordneten Formen, welche auf einem eisernen, auf Rädern laufenden Rahmen liegen. Der Apparat wird unter den Steinstich gefahren und der Rahmen unter dem Steinstrom derart in rotierende Bewegung gesetzt, daß jede Form eine dünne Schicht geschmolzenen Steins empfängt, welche abkühlt, bevor die nächste Lage eingelassen wird. Der ausgekippte Steinkörper besteht demnach aus unvollkommen aneinanderhaftenden Lagen, die die nachfolgende Zerkleinerung erleichtern.

Die Erzeugnisse der Röst-Reduktionsarbeit sind, wie erwähnt, Bleistein und Schlacke, gelegentlich auch Speise sowie außerdem Ofenbruch, Gekrätz und Flugstaub. Das Werkblei wird aus dem Brunnen entweder direkt in Formen ausgekellt oder es fließt aus ihm in einen Kessel, in dem es abkühlt, wobei die gebildete Krätze abgeschäumt und auf den Ofen zurückgegeben wird. Die letztere Methode ist vorzuziehen, besonders wenn das Blei an Entsilberungswerke verkauft wird, da die dem Blei beigemischte Krätze, welche stets silberärmer als das Blei ist, die Probenahme sehr erschwert. Auf vielen Werken sind diese Kühlkessel fahrbar und wird das Blei nach einer Zentralgießhalle gefahren, wo es entweder in Formen oder in größere mit Feuerung versehene Kessel behufs Abnahme der Krätze entleert wird. Die Reinheit des Bleies richtet sich nach dem Vorhandensein von Fremdkörpern, die eben die Veranlassung zur Bildung von Krätzen geben. Nur Gold und Silber bleiben im Werkblei, doch ist ihre Verteilung ziemlich unregelmäßig. Sie konzentrieren sich nämlich in denjenigen Teilen des Barrens, die am schnellsten abkühlen, d. h. am Boden und an den Seiten. Es ist daher bei Verkauf von silberhaltigem Blei besondere Vorsicht bei der Probenahme nötig. Über die Zusammensetzung von Werkbleien gibt folgende, aus COLLINS Werk entnommene Tabelle Auskunft:

	Freiberg (Sachsen)	Mechnich	Příbram (Böhmen)	Andreasberg (Oberharz)	Overpelt (Belgien)	Laurium (Griechenland)	Port Pirie (Australien 1896)	Port Pirie (Australien 1906)	Leadville (Colo.)	Trail (B. C.)
<i>Pb</i> . . .	95,088	99,5913	97,3597	98,9105	98,78	97,38	96,5900	98,870	99,0798	98,1014
<i>Ag</i> . . .	0,470	0,0215	0,4230	0,0930	0,14	0,15	1,0730	—	0,6112	0,8934
<i>Au</i> . . .	—	Spuren	Spuren	—	Spuren	0,0004	0,0007	—	0,0009	0,0122
<i>Bi</i> . . .	0,019	"	0,0070	0,0195	—	0,05	—	—	Spuren	—
<i>Cu</i> . . .	0,225	0,1332	0,1100	0,0347	0,19	0,38	0,8200	0,452	0,0479	0,1800
<i>As</i> . . .	1,826	—	0,2900	0,0652	0,08	0,40	0,3800	0,124	?	0,1693
<i>Sb</i> . . .	0,958	0,2180	1,5240	0,3886	0,72	1,60	0,7100	0,201	0,2139	0,6076
<i>Sn</i> . . .	1,354	—	0,2500	0,1715	—	—	—	—	Spuren	0,0289
<i>Cd</i> . . .	—	—	—	Spuren	—	—	—	—	"	—
<i>Zn</i> . . .	0,002	0,0060	0,0012	0,0016	—	—	Spuren	0,049	0,0016	—
<i>Fe</i> . . .	0,007	0,0300	0,0036	0,0054	0,04	—	0,0200	0,0390	0,0063	0,0140
<i>Ni</i> . . .	—	Spuren	0,0015	0,0063	—	—	—	—	—	—
<i>S</i> . . .	0,051	—	0,0300	—	0,08	—	0,1400	0,177	—	—

Der beim Bleischmelzen erzeugte Bleistein ist hauptsächlich Schwefeleisen, in welchem das Eisen durch Blei und Kupfer, in geringerem Maße auch durch Zink, Silber, Nickel, Kobalt, Mangan, Arsen, Antimon, Calcium, Barium und Magnesium ersetzt ist. Der Kupfergehalt des Steins hängt von dem Kupfergehalt der Erze ab, da fast das ganze Kupfer in den Stein eingeht. Der Bleigehalt des Steins wird durch die Höhe des Ofens und den Schmelzpunkt der Schlacke bedingt. Im allgemeinen ist der Bleigehalt des Steines umso geringer, je höher der Ofen und je höher der Schmelzpunkt der Schlacke ist. In einigen Fällen ist auch das Vorkommen von Eisenoxyduloxyd im Stein nachgewiesen. Da in der Regel weniger Schwefel vorhanden ist als den Sulfiden der im Stein vorhandenen Metalle entspricht, nimmt man an, daß ein gewisser Prozentsatz metallisches Eisen im Schwefeleisen gelöst vorhanden ist.

An Silber ist gewöhnlich mehr vorhanden als dem Bleigehalt entspricht, was daher rührt, daß das Schwefeleisen und insbesondere das Schwefelkupfer des Steins gleichfalls einen Teil Silber aufnehmen; dagegen finden sich von Gold im Stein viel geringere Mengen, als dem Bleiinhalt entspricht. Der Bleigehalt des Steins geht selten über 20 % und der Kupfergehalt über 15 % hinaus. Der Eisengehalt schwankt gewöhnlich zwischen 30 und 60 %, der Schwefelgehalt zwischen 10 und 20 %, doch sind auch Schwefelgehalte von über 20 % häufig.

Bei Verschmelzung von kupferhaltigen Erzen gibt man den erhaltenen Stein auf den Hochofen zurück, um seinen Kupfergehalt auf 10–14 % Kupfer anzureichern. Alsdann wird er geröstet und für sich, bei Vorhandensein von sauren Kupfererzen mit diesen, unter Zuschlag von Schlackenschalen und Retourschlacken vom Erzschnmelzen zusammen verschmolzen. Diese Arbeit fällt bereits in den Rahmen der Kupferverhüttung (s. Kupfer).

Ist eine Gewinnung des Kupfers nicht beabsichtigt, so ist die einfachste Methode, den Stein zu mahlen und der gewöhnlichen Rundofen- bzw. Konvertercharge zuzusetzen, wodurch nicht nur der Blei- und Silbergehalt, sondern auch der Eisengehalt des Steins ausgenutzt wird.

Auf europäischen Hütten arbeitet man im allgemeinen durch sorgfältige Röstung und Konvertierung auf einen möglichst geringen Steinfall hin. In Amerika befolgt man vielfach die Methode, schwefelhaltige Erze ohne irgendwelche Zuschläge, außer etwas Kieselsäure, roh zu verblasen, wodurch naturgemäß die Steinproduktion stark vermehrt wird. Nach COLLINS (S. 242) soll sogar ein Bleisteinfall von 7–10 %, auf

die Beschickung gerechnet, dem Hochofengang förderlich sein, da, ein gutes Absetzen des Steins vorausgesetzt, eine reinere Schlacke bei geringerem Brennstoffverbrauch erzeugt werde. In Europa ist man darüber anderer Ansicht, und die Koksverbrauchszahlen auf europäischen Hütten (7–9%) gegenüber 12% in Amerika sprechen nicht zugunsten der amerikanischen Anschauung. Rechnet man dazu noch die nicht unbedeutenden Verarbeitungskosten des Bleisteins, so darf man wohl behaupten, daß die durch mangelhafte Röstung bewirkte Verbilligung der Röstkosten durch Verteuerung der Schachtofenarbeit und die Kosten der Bleisteinverarbeitung mehr als ausgeglichen wird, abgesehen von den bei der Bleisteinverarbeitung eintretenden Blei- und Silberverlusten.

Nach unseren Anschauungen ist daher ein größerer Steinfall, außer bei kupferhaltigen Bleierzen, nur bei bleiarmen Beschickungen (10–12%) zu rechtfertigen, ein Fall, der, allerdings auf amerikanischen Hütten öfters vorkommt. In diesem Falle hat nämlich die amerikanische Praxis gezeigt, daß ein gutes Ausbringen von Gold und Silber nur dann zu erzielen ist, wenn an Werkblei plus Stein mindestens 18% vom Beschickungsgewicht fallen (*Met. u. Erz* 1913, Heft 22).

Speise. Die beim Bleischmelzen erhaltene Speise ist vorzugsweise eine Eisen-Arsenverbindung, welche auch mehr oder weniger Schwefel, Kupfer, Nickel, Kobalt, sowie etwas Silber und Gold enthält. Der Silbergehalt der Speise pflegt nicht hoch zu sein; sie ist gewöhnlich wesentlich ärmer als der Bleistein, dagegen enthält sie zuweilen Gold. Arme Speisen werden häufig nicht weiter verarbeitet, nickel- und kobalthaltige Speise wird in Freiberg tot geröstet und alsdann in einem kleinen Pilzofen mit Pyriten, Bleiglanz, Steinschlacke, silberarmer Glätte, Herd und etwas Flußspat als Flußmittel geschmolzen (*Gl.* 1905, 6 und 1165). Man erhält dabei eine zweite silberarme, aber kobalt- und nickelreiche Speise, welche einer zweiten ähnlichen Konzentration unterworfen und alsdann an die Nickel-Kobaltwerke abgegeben wird.

Auf den GERMANIAWERKEN in Utah (COLLINS, 283) wird die zerkleinerte Speise in BRÜCKNER-Zylindern in Mengen bis zu 20% mit gewöhnlichen geschwefelten Erzen geröstet. Hierdurch wird das Arsen als As_2S_3 verflüchtigt, welches sofort zu As_2O_3 und SO_2 oxydiert wird. Das Röstgut geht in den Hochofen, wobei nicht nur der Blei- und Silbergehalt gewonnen, sondern auch der Eisengehalt der Speise ausgenutzt wird.

Schlacke. Die Zusammensetzung der Schlacke ist schon besprochen worden, sie soll nicht mehr als $\frac{1}{2}$ –1% Blei enthalten und wird in der Regel ohne weiteres abgesetzt, falls sie diesen Gehalt nicht übersteigt, mit Ausnahme eines gewissen Teils, den man der Hochofenbeschickung zur Erleichterung des Schmelzganges zusetzt. Diese Menge pflegt 10–20% der Beschickung zu betragen. Vorzugsweise verwendet man hierzu die früher besprochenen Schlackenschalen, da diese den größten Prozentsatz Stein zu enthalten pflegen.

Beispiele des Röst- und Reduktionsprozesses.

Betrieb auf Friedrichshütte. Über die mit dem H.-H.-Verfahren auf der Friedrichshütte erzielten Betriebsergebnisse wurde im Jahre 1905 in der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preußischen Staate eine Arbeit von BIERNBAUM veröffentlicht, die dadurch besonders interessant ist, daß in ihr in schlagendster Weise die Vorzüge des H.-H.-Verfahrens gegenüber den bisher angewandten Prozessen auseinander gesetzt wird. Sie verdient daher eine ausführlichere Behandlung, und man wird aus ihr die wirtschaftlichen Gründe für die durch

den H.-H.-Prozeß erfolgte Revolutionierung des Bleihüttenwesens unschwer entnehmen.

Bis zum Jahre 1900 erfolgte auf dem genannten Werk das Verarbeiten der Bleierze ausschließlich durch Rösten in Flamm- und Sinteröfen (Fortschaulungsöfen) und nachheriges Verschmelzen des Röstgutes im Schachtofen. Bestimmend war bei diesem Verfahren für die Röstung in Flamm- oder Sinteröfen der Blei- und Zinkgehalt der Erze, u. zw. wurden die bleireicheren und zinkärmeren Erze im Flammofen, unter teilweiser Gewinnung von Werkblei (Röst- und Reaktionsarbeit), die bleiärmeren und zinkreicheren im Sinterofen verarbeitet. Etwa $\frac{2}{5}$ der jährlich zur Verhüttung kommenden Bleierze wurden den Flammöfen und $\frac{3}{5}$ den Sinteröfen zugeführt. Die bei der Röstung erzeugten gesinterten Schließe und Flammofenrückstände wurden mit den erforderlichen Zuschlägen im Schachtofen auf Werkblei verschmolzen. Nach Einführung des H.-H.-Prozesses wurden mehr oder weniger sämtliche Bleierze ohne Rücksicht auf den Blei- und Zinkgehalt nach diesem Verfahren verhüttet, und es standen zu diesem Zweck im Jahre 1905 6 kleinere mechanische Rundöfen von 6 m Durchmesser, ein größerer, ebenfalls mechanischer Rundofen von 8 m Durchmesser und zwei gewöhnliche feststehende H.-H.-Öfen mit Handbetrieb in Anwendung. Das Verblasen erfolgte in Konvertern von birnförmiger oder halbrunder Form.

Um die verschiedenen Ofensysteme bezüglich ihrer Leistung zu vergleichen, geht BIERNBAUM von einer Produktion von 55 000 t aus, die in 300 Arbeitstagen verarbeitet werden sollen. Die Tagesleistungen stellten sich nach den dortigen Erfahrungen wie folgt:

5 t in Flammöfen,
8 " " Sinteröfen,
18 " " feststehenden H.-H.-Öfen,
27 " " rotierenden H.-H.-Öfen von 6 m Durchmesser,
55 " " " " " " " " 8 " "

Unter Berücksichtigung der nötigen Reserven an Öfen müßten demnach zur Verarbeitung von 55 000 t Erz vorhanden sein an:

Flamm- 15 und Sinteröfen 15	30 Stück
feststehenden H.-H.-Öfen	12 "
mechanischen 6 m-Rundöfen	8 "
" 8 m-Rundöfen	4 "

In bezug auf die Zahl der an den Öfen beschäftigten Arbeiter trat ein ähnliches Verhältnis zu tage. Es erfordern nämlich 14 ständig in Betrieb stehende Flammöfen eine tägliche Belegschaft von 84 Mann, 13 Sinteröfen 104 Mann, zusammen 188 Mann, dagegen erfordern 10 feststehende H.-H.-Öfen 100 Mann, 7 mechanische 6 m-Öfen 42 Mann und 3 mechanische 8 m Rundöfen 14 Mann. Die Leistung pro Arbeiter stellt sich demnach auf:

bei den Flammöfen	0,83 t
" " Sinteröfen	1,00 "
" " feststehenden H.-H.-Öfen	1,80 "
" " mechanischen 6 m-Rundöfen	4,50 "
" " mechanischen 8 m-Rundöfen	11,80 "

Eine ähnliche Reduktion trat im Kohlenverbrauch ein. Dieser stellt sich auf: beim Flammofen 50,3 %, bei Sinteröfen 28,7 %, feststehenden H.-H.-Öfen 10,3 %, H.-H.-Rundöfen 7,3 %.

Doch beschränken sich die Vorteile des H.-H.-Verfahrens gegenüber den früheren Prozessen nicht auf die Verminderung der Röstkosten, sondern es treten ähnliche Vorteile auch durch Beschleunigung der Schachtofenarbeit ein. Nach den

von BIERNBAUM in dieser Hinsicht aufgestellten Tabellen stellt sich die Leistung bei den Schachtofen im Vergleich zu früher wie folgt:

Art des Schachtofens	Art der Beschickung	Tägliche Durchsatzmenge <i>t</i>	Tägliche Werkbleierzzeugung <i>t</i>	
3förmiger Schacht- [ofen]	Flammofenrückstände . .	36	6 – 7	} Niedrige Windpressung
8förmiger Schacht- [ofen]	Gesinterte Schlieche . .			
3förmiger Schacht- [ofen]	Flammofenrückstände . .	36 – 38	6 – 8	
8förmiger Schacht- [ofen]	Gesinterte Schlieche . .			
3förmiger Schacht- [ofen]	H.-H.-Röstgut	36	11 – 12	} Hohe Windpressung
8förmiger Schacht- [ofen]	H.-H.-Röstgut	65 – 72	24 – 26	
15förmiger Schacht- [ofen]	H.-H.-Röstgut	270	90 – 100	

BIERNBAUM bemerkt hierzu ganz richtig, daß die poröse Beschaffenheit des Röstgutes, welche eine bessere Reduktion desselben durch die Ofengase zuläßt, und die Beimengung der Zuschläge in geschmolzenem Zustande, welche eine vorteilhafte Ausnutzung der Temperatur bewirkt, in Verbindung mit dem hohen Bleigehalt und geringem Zinkgehalt eine leichtere Schmelzbarkeit des Röstgutes bedingte und die Anwendung von höheren Windpressungen ohne Gefahr für höhere Bleiverluste erlaubte. Über die Leistung pro Arbeiter gibt folgende Tabelle Aufschluß:

Art des Ofens	Natur der Beschickung	Tägliche Durchsatzmenge in <i>t</i>	Anzahl Arbeiter	Charge pro Arbeiter in <i>t</i>	Tägliche Werkbleierzzeugung pro Arbeiter in <i>t</i>	Tägliche Werkbleierzzeugung in <i>t</i>
3	Gesinterte Schlieche . .	36	6	6	6	1
8	Flammofenrückstände . .					
3	Flammofenrückstände . .	38	6	6,3	8	1,3
8	H.-H.-Röstgut	36	6	6,0	12	2,0
8	H.-H.-Röstgut	72	12	6,0	26	2,1
15	H.-H.-Röstgut	270	34	7,9	90	2,6

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Leistung pro Arbeiter nicht in dem Maße gewachsen ist, wie bei der Röstarbeit, was hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, daß die Arbeit, welche die meisten Kräfte erfordert, wie das Beschicken der Öfen, das Abfahren der Schlacke und das Ausgießen des Bleies, noch nicht durch mechanische Einrichtungen erfolgte, was ja inzwischen bei modernen Öfen wenigstens teilweise geschehen ist.

Die Kosten für die Bewegung der Rundöfen und die Erzeugung des gepreßten Windes sind den beim Rösten und Schmelzen gemachten Ersparnissen gegenüber ganz unbedeutend und wurden, wie BIERNBAUM nachweist, durch verringerten Verschleiß von Gezähnen und geringere Ofenunterhaltungskosten mehr als ausgeglichen.

Rechnet man daher zu all den erwähnten Vorteilen noch die Herabsetzung des Koksverbrauches, der in Friedrichshütte von 9,39 auf 8,17 % des Chargengewichts herunterging, die bessere Abröstung und die dementsprechend geringere Steinproduktion, so nimmt es kein Wunder, daß der Erfolg des H.-H.-Prozesses ein so gründlicher und allgemeiner geworden ist.

Betrieb zu Binsfeldhammer. In der Hütte Binsfeldhammer zu Stolberg (Z. angew. Ch. 1913, 599) werden pro Jahr 30—36000 *t* Blei- und Silbererze einschließlich gewaschener bleihaltiger Aschen- und Muffelrückstände verschmolzen. Aus den

eigenen Gruben, sowie aus fremden deutschen Gruben stammen nur 8–9000 *t*, 3–4000 *t* sind Aschen u. s. w., während der Rest aus australischen Konzentraten besteht. Die gesamten Erze enthalten 65–72 % Blei und 60–90 *g* Silber per 100 *kg*, 5–8 % Zink und 13 % Schwefel im Mittel. Die Vorbereitung der Erze für die eigentliche Verhüttung erfolgt durch Vermahlen der geringen Menge Stücke und Graupen auf einem Siebkollergang, welcher auch die Zerkleinerung des Kalksteins besorgt. Für die Röstung werden die Erze mit Sand oder sauren Erzen und mit gemahlenem Kalkstein gemischt. Als Mischer dient eine Rapstrommel, die es ermöglicht, mit 4 Mann in 8 Stunden 140 *t* vollkommen zu mischen. Die Vorröstung erfolgt in 4 kleinen H.-H.-Öfen von 6 *m* Durchmesser. Die Erze, welche 13 % Schwefel enthielten, geben eine Mischung von 130 T. mit 10 % Schwefel. Diese Schwefelmenge verbleibt fast ganz in dem vorgerösteten Material, denn nach dem Verlassen der Vorröster sind noch 2–3 % Sulfat- und 6–7 % Sulfidschwefel vorhanden, während die Gase nur 0,2–0,3 Vol.-% SO_2 enthalten. Außer dieser Sulfatbildung findet ein geringes Zusammensintern der feinen Erzteilechen statt, was für den folgenden Verblaseprozeß vorteilhaft ist. Das Verblasen erfolgt in rotierenden Sintermaschinen Patent SCHLIPPENBACH.

Jeder Herd röstet in 24 Stunden 45–50 *t* auf 1–1½ % Sulfid- und 2–2½ % Sulfatschwefel ab und liefert ein für den Schachtofen sehr geeignetes, stückiges, sehr poröses Material. Die Belegschaft der Röstung beträgt 21–22 Mann.

Von der Trennung der Gase war schon die Rede. Die reichen Gase werden gekühlt, filtriert und auf Schwefelsäure nach dem Verfahren SCHRÖDER-GRILLO verarbeitet. Bei Verarbeitung von 100 *t* Erz pro Tag beträgt die Produktion 13–17 *t* H_2SO_4 von 100 %. Die Schachtofenanlage besteht aus 2 Wassermantelöfen von 3×1 *m* und $4,5 \times 1$ *m* in der Düsenenebene, welche 14 bzw. 18 Düsen von 80 *mm* Mündung haben.

Der kleinere Ofen schmilzt 250–260 *t*, der größere 250–350 *t* Beschickung in 24 Stunden mit einem Koksverbrauch von 7–7½ %. Die Werkbleie enthalten 120–150 *g* Silber per 100 *kg* und 98 % Blei. Der Steinfall beträgt bei reiner Erzarbeit 0,4–1 % auf die Beschickung mit 10–15 % Kupfer, der höchste Steinfall im Jahresdurchschnitt 2,5–2,7 %, was ebenfalls sehr gering ist, wenn man berücksichtigt, daß Krätzen, Ausbruch und die Kupferschlicker vom Raffinieren und selbst Stückerze in die reguläre Hochofenbeschickung gegeben werden.

Die Schlacke läuft durch einen Übertäufer, der den Stein zurückhält, in kleine Schlackentöpfe, die per Seilbahn flüssig zur Halde gehen. Als Schlackentyp gilt 28 % SiO_2 , 32 % FeO und MnO , 16–17 % CaO , 11–12 % ZnO , 7 % Al_2O_3 = 95 %. Der Bleigehalt soll unter 1,5 % Blei betragen. Durchschnittlich enthält die Schlacke 1 % Blei.

Die Bleihütte zu Trail, Britisch-Kolumbien (*Mineral Ind.* 1909, 478), hat eine H.-H.-Röstanlage mit 8 mechanischen HEBERLEIN-Öfen und 24 Töpfen. Von den zu verhüttenden Erzen sind 80 % Bleiglanzkonzentrate mit 45–75 % Blei, 10 % oxydische Bleierze und der Rest Gold- und Silbererze sowie etwas Konzentrat von Golderz-pochwerken. Die Erze werden in großen, flachen Behältern von 600–700 *t* Fassungsraum so gattiert, daß die Mischung durchschnittlich 50 % Blei enthält. Die Charge für die HEBERLEIN-Öfen enthält 40–44 % Blei, 10–13 % Eisen, 8–10 % SiO_2 , 7–10 % CaO und unter 10 % Zn .

Die Erfahrung hat gezeigt, daß Chargen mit über 45 % Blei sich nicht gut verblasen, die besten Röstklinker wurden bei 38–40 % Blei erzeugt. Die Röst-

charge wird aus gattiertem Erz, Kalkstein, Pochwerkskonzentraten und bleireichem Stein zusammengesetzt und in einem zylindrischen Mischer gemischt.

Die Röstöfen haben einen Durchmesser von 7924 mm und machen eine Umdrehung in 3 Minuten. Die Feuerung ist 1828 mm lang bei 914 mm Breite. Die in der Mitte aufgegebene Charge enthält 14–17 % S, durchläuft den Ofen in einem Zeitraum von 2 Stunden und enthält nach der Röstung 8–8,5 % Schwefel (9,4 % Schwefel wird als zulässige Grenze betrachtet). Die Leistung der Öfen beträgt 38–45 t in 24 Stunden. Das ausgetragene Erz fällt durch einen Wasserschauer in einen gemauerten Vorratsbehälter. Die Wassermenge soll so reguliert werden, daß das abgekühlte Röstgut etwa 5 % Feuchtigkeit enthält. Die Konverter haben einen Durchmesser von 2642 mm und fassen eine Charge von 10 t. Die verblasene Charge wird auf einen gußeisernen Konus ausgestürzt und alsdann in einem Steinbrecher auf 152 mm Stückgröße zerkleinert. Armer Kupferstein wird in O'HARA- oder GODFREY-Öfen vorgeröstet und im Konverter ohne Kalkzusatz verblasen. Bleistein mit 25 % Pb wird ähnlich behandelt.

Die Schmelzhütte umfaßt einen Ofen von 1143 × 3556 mm in der Formenebene, der täglich 150 t Erz verschmilzt, einen zweiten 1143 × 4064 mm mit einer Leistung von 170 t und einen dritten 1143 × 5461 mm mit einer Leistung von 240–250 t. Der kleine Ofen hat 7 und der größere 8 Formen von 102 mm Rüssel-mündung auf jeder Seite. Die Höhe der Beschickungssäule beträgt 5334 mm und die Windpressung 140 cm Wassersäule. Die Charge enthält 85 % H.-H.-Gut (nie weniger als 75 %), und der Bleiinhalt der Charge stellt sich ausschließlich der Retour-schlacke auf 40 %, bei niedrigem Schwefelgehalt hat man auch mit 45 % gute Ergebnisse erhalten. Der Schwefelgehalt der Hochofenbeschickung beträgt normal 3 %, er soll 4 % nicht übersteigen. Eine Erhöhung des Steinfalles um 2 % setzt die tägliche Ofenleistung um 10–20 t Erz herab. Von dem in der Beschickung noch enthaltenen Schwefel werden im Hochofen noch etwa 30–40 % entfernt. Man arbeitet auf eine Schlacke von 31–33 % SiO_2 , 24–30 % $FeO(MnO)$ und 18–20 % Kalk hin. Der Kalkgehalt der Schlacke muß reduziert werden, wenn der Zinkgehalt über 12 % steigt. Gewöhnlich schwankt der Zinkgehalt zwischen 7 und 12 %. Der Tonerdegehalt bewegt sich zwischen 8 und 16 %, die Schlacke enthält im Durchschnitt 1 % Blei und 0,4 Unzen Silber. Das Blei läuft kontinuierlich aus dem Bleibrunnen zum Abziehen der Krätze in einen von 2 Kühlkesseln und wird in 41 kg schwere Barren gegossen.

Ein Ofen produziert etwa 70 t Werkblei in 24 Stunden.

Die nordamerikanischen Bleihütten (HEBERLEIN, *Met. u. Erz* 1913, Heft 22) kann man in 2 Gruppen einteilen, u. zw. in solche, welche bleireiche Erze über 65 % Blei für sich allein verarbeiten, und dann in solche, welche eine bleiarne Beschickung mit kupferarmen Silbergoldern verschmelzen. Die reichen Bleierze werden entweder im schottischen Herd vorgeröstet und dabei von 50 % ihres Blei-gehaltes befreit (Röstreaktionsmethode), oder man röstet diese Erze z. T. im HUNTINGTON-HEBERLEIN-Rundofen oder in HUNTINGTON-HEBERLEIN-Konvertoren oder direkt unter Zugabe von Kieselsäure und etwas Flugstaub auf DWIGHT-LLOYD-Apparaten, woran sich die Reduktion im Schachtofen schließt. Die bleiarmeren Erze gelangen bei einem Schwefelgehalt bis 4½ % direkt auf den Schachtofen; bei höheren Gehalten werden sie wie die bleireichen entweder nach dem H.-H.-Verfahren oder in dem DWIGHT-LLOYD-Apparat geröstet und gesintert und gelangen dann zu dem Schachtofen. Der Stein wird in einem Vorherd aufgefangen, und die arme Schlacke fließt aus demselben in die Schlackentöpfe, welche zur Halde gehen.

Fast durchwegs enthält der erste Stein nicht mehr als 10–12% Kupfer. Bei höheren Gehalten soll man Schwierigkeiten mit dem automatischen Stich bekommen. Dieser erste Stein wird gemahlen und in den obengenannten Apparaten geröstet und gesintert und dann im Schachtofen auf 40–45% konzentriert, um in dieser Form auf die Kupferhütte versandt zu werden.

Als Beispiel einer modernen Kombination des Röstreduktionsverfahrens mit dem schottischen Herdofenprozeß kann die Anlage der FEDERAL LEAD CO. zu Alton (Ming. and Engineer. World, 30. Aug. 1913) dienen. Die Hütte verarbeitet als Hauptschmelzmaterial Bleikonzentrate mit 70% Blei nebst einer geringeren Menge von Schlämmen.

Die Erze haben folgende Zusammensetzung:

	Konzentrate	Schlämme
<i>Pb</i>	70 %	42 %
<i>CaO (MgO)</i>	4 %	10 %
<i>SiO₂</i>	2 %	10 %
<i>Cu</i>	0,15 %	—
<i>S</i>	13 %	8 %
<i>Zn</i>	2,5 %	6 %
<i>Fe</i>	5 %	8 %

Außer diesen Erzen werden auf dem genannten Werke noch Konzentrate und Schlämme fremder Gruben und Wäschen, sowie auch Flammofenschlacken und Herdofenschlacken verschmolzen. Die hochgradigen Konzentrate verarbeitet man nach dem schottischen Verfahren auf Herden, wobei 50% des Bleiinhautes ausgebracht und die Rückstände in einer und derselben Operation geröstet werden. Letztere sind die Herdofenschlacken. Wie immer bei den Herdverfahren werden größere Mengen Flugstaub erzeugt, welche mit Konzentraten und rohem oder geröstetem Stein zusammengesintert und alsdann im Schachtofen verschmolzen werden.

Die Herdarbeit wird in 30 Herden von bereits früher erwähnten Abmessungen ausgeführt. Die Rösthütte besteht aus einer H.-H.-Anlage und zwei DWIGHT-LLOYD-Sintermaschinen. Die ursprünglich für die Steinröstung vorgesehenen Fortschauflungsöfen sind still gelegt. Die H.-H.-Anlage umfaßt zehn 12 *t*-Konverter und 3 GODFREY-Öfen, wovon aber nur ein Röstofen und 1–2 Konverter in Betrieb sind. Die DWIGHT-LLOYD-Maschinen haben Roste von 762 *mm* Breite, der Saugkasten mißt 546×3810 *mm*, der Unterdruck beträgt 63 *mm*. Eine Maschine verarbeitet täglich 45–60 *t* Material, je nach der Beschaffenheit der vorgelaufenen Mischung. Die reguläre Beschickung besteht aus 20% Flugstaub, 20% Konzentraten, 30% geröstetem Bleistein, 5% rohem Bleistein und 15% Sand. Eine andere Charge besteht zur Hälfte aus Schlämmen, zur anderen Hälfte aus Erz, Kiesabbränden und Sand. Die letztere Charge wird auf einer DWIGHT-LLOYD-Maschine voragglomeriert und alsdann in einem H.-H.-Konverter fertig verblasen. Der Stein wird auf einem GODFREY-Ofen vorgeröstet, der täglich 30 *t* mit einem Kohlenverbrauch von 10% abröstet, der Schwefelgehalt des Steins wird dabei von 22% auf 9% herabgesetzt.

Als beste Steinverarbeitungsmethode hat sich ergeben, den im Rundofen vorgerösteten Stein mit so viel Eisen- und quarzigen Zuschlägen zu verblasen, als zur Bildung der gewünschten Hochofenschlacke erforderlich ist.

Die Schmelzhütte umfaßt 3 Hochöfen von 1010×2438 *mm* Querschnitt in der Formenebene, sechs 76 *mm*-Formen auf jeder Seite und 6248 *mm* nutzbare Höhe. Die Windpressung beträgt 89 *cm*. Die Möllerwagen laden 3400 *kg*. Die Hochofencharge besteht aus Verblasegut, Herdschlacke und geröstetem Flugstaub aus der Sackfilteranlage; sie wird so gattiert, daß nach Abzug von 40% Blei und 17%

Steinfall sich eine Schlacke mit 32% SiO_2 , 30–33% FeO , 16–19% CaO und MgO , 8% Zink und bis zu 9% Al_2O_3 ergibt. Der Brennstoffverbrauch soll 8,5–9% (auf festen Kohlenstoff bezogen) betragen. Die Schlacke geht durch einen Überlaufstopf zum Absetzen des Steins in kleinere Töpfe, die auf die Halde entleert werden. Die Schlackenschalen werden auf den Hochofen zurückgegeben, die abgesetzte Schlacke enthält 0,5–1,3% Blei.

Ein interessantes Bild bildet der Betrieb in Laurium¹, da die dort verschmolzenen Erze wegen ihres hohen Gehaltes an Zink und Aluminium besonders schwer schmelzbar sind und ein Zuschlag von nicht bleihaltigem Material bei dem geringen Bleigehalt der Erze ausgeschlossen ist. Es erfordert daher die gebildete Schlacke höhere Ofentemperaturen, als sonst bei der Bleischmelzung üblich sind, und schmilzt man dementsprechend in besonders hohen Öfen und mit einer sonst in der Bleiverhüttung nicht üblichen Pressung (175–195 *cm* Wassersäule). Die ungefähr aus 5 *t* bestehende Charge wird auf 8 Wagen verteilt und gleichzeitig durch 8 in der Gichthaube vorgesehene Türen eingestürzt. Die Kokscharge von etwa 624 *kg* stürzt man aus 4 Türen ein und breitet sie über die Erzbeschickung aus. Die Menge des eingeblasenen Windes beträgt 350 *cbm* pro Minute.

Mit der oben angegebenen Pressung setzt man 250–275 *t* Erz täglich durch und erzielt dabei eine Ausbeute von 90%.

Die Schlacke zeigt nach PROST folgende, von der früher angeführten COLLINSschen Tabelle etwas abweichende Zusammensetzung:

SiO_2 = 25,20	MgO Spuren
Fe = 23,24	Zn = 9,87
Al_2O_3 = 11,38	Pb = 0,80
Mn = 2,24	S = 0,78
CaO = 17,33	Ag = 10,00 <i>g</i> pro <i>t</i> .

Der Koksverbrauch wird zu 13–14% vom Erzgewicht angegeben.

Schmelzen in Australien (*E. M.* 83, 317, 517 [1907]; *Mineral Ind.* 1907, 670).

Die Aufbereitungsanlagen zu Port Pirie liefern zwei Produkte: Konzentrate mit 55% *Pb*, 10% *Zn* und 26 Unzen Silber und Schlämme mit 18% Blei, 17% Zink und 17 Unzen Silber (pro *t*). Letztere werden in Haufen geröstet, wobei erhebliche Blei- und Silberverluste stattfinden². Die Konzentrate werden mit 14% zerkleinerten Schlackenschalen, 45% feinem Eisenerz und 9% saurem Erz gemischt und in 5 ROPP-Öfen, von welchen jeder 100 *t* Beschickung in 24 Stunden durchsetzt, vorgeröstet. Jeder Röstofen trägt das Röstgut in einen eisernen Behälter von 3 *t* Fassungsraum aus, von welchem es in 1 *t*-Wagen fällt und in diesen auf die Gichtbühnen der HUNTINGTON-HEBERLEIN-Batterie von 17 Konvertern von 8 *t* Fassungsraum befördert wird. Die heiße Charge fällt in den Konverter, die Haube wird herabgelassen und die Charge 4 Stunden verblasen. Hierauf wird der Konverter gekippt und die Charge auf den Hüttenboden, auf welchem sich 4 gußeiserne Konusse befinden, ausgestürzt. Sie zerbricht dabei in große Stücke, welche mit Hand weiter zerkleinert werden.

Die Schmelzhütte besteht aus 13 Öfen mit automatischem Stich, von welchen 8 in Betrieb stehen. Jeder Ofen hat 1574×5385 *mm* in der Formenebene, die nutzbare Ofenhöhe beträgt 6090 *mm*, die Gesamthöhe 7543 *mm*. Auf jeder Seite des Ofens befinden sich 11 gußeiserne Kühlkästen, von denen jeder mit einer Form versehen ist. Die Charge besteht aus 1000 T. Schlämmen, 2000 T. konvertierter Kon-

¹ EUG. PROST, Cours de Métallurgie des métaux autres que le fer, S. 239 u. ff.

² Jetzt sollen diese Schlämme durch Flotationsverfahren nochmals aufbereitet und in Blei- bzw. Zink-Konzentrate getrennt werden. Die Haufenröstung kommt dadurch in Wegfall.

zentrate, 200 T. roher Konzentrate, 800 T. Retourschlacke, 1050 T. Eisenerz, 550 T. Kalkstein, insgesamt 5600 *Pfd.* (2540 *kg*). Der Koksverbrauch beträgt 15 %. Die Öfen sind bereits beschrieben. Die 8 Öfen verbrauchen 2122 *cbm* Wind pro Minute, die Pressung beträgt 132 *cm* Wassersäule. Die Schlacke hat eine durchschnittliche Zusammensetzung von 25 % *SiO₂*, 33 % *FeO*, 6 % *MnO*, 12 % *CaO*, 13 % *ZnO*, 6 % *Al₂O₃*, 3 % *S* und 1,5 % *Pb*.

Bezüglich der in Freiberg früher angewandten Verhüttungsverfahren sei auf die Hüttenkunde von SCHNABEL verwiesen. Über die gegenwärtige Anlage sind unseres Wissens keine genaueren Angaben bekannt, doch ist aus einem in dem Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1912 veröffentlichten, populär gehaltenen Aufsatz „Die staatlichen Hüttenwerke auf der Erzgebirgischen Ausstellung zu Freiberg 1912“ zu ersehen, daß die SCHNABELSche Darstellung auf die heutige Anlage nicht mehr zutrifft. Die Verarbeitung der Bleierze erfolgt auf der Muldener und Halsbrückener Schmelzhütte, wo die in besonderen Nebenbetrieben entschwefelten, entarsenierten oder entzinkten Erze mit den übrigen Gold-, Silber-, Blei- und Kupfererzen zu großen Beschickungen vereinigt werden. Die Röstung erfolgt in einer H.-H.-Anlage, deren Konvertergase auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Das Röstgut wird in einem Pilzofen von 100 *t* täglicher Leistung verschmolzen. Es fallen dabei, neben dem Werkblei, kupferhaltiger Stein und nickel-kobalthaltige Speise, welche Zwischenprodukte einer besonderen Weiterverarbeitung auf Kupferstein und Nickel-Kobaltspeise unterzogen werden. Auch die zumeist einen erheblichen Edelmetall- und Bleigehalt aufweisende Erzschlacke bedarf einer mehrmaligen Umschmelzung, bevor sie abgesetzt oder auf Straßenschotter und Pflastersteine verarbeitet werden kann. Daß die Freiburger Hütten weit mehr durch ihre Produktion an Edelmetallen und die vorbildliche Verwertung der Nebenprodukte als durch ihre Bleierzeugung bedeutend sind, läßt sich aus der nachstehenden Tabelle des Produktenverkaufes 1911 ersehen:

Menge	Geldwert M.	Bezeichnung der Produkte
<i>kg</i>		
3755,—	10488278	Feingold in Scheidegold
80,—	503964	Platin und Platinmetalle
110096,—	8099772	Feinsilber in Scheidesilber
<i>dz</i>		
54172,—	1558199	Bleiprodukte (Weich- und Hartblei, Probierblei, Bleiglätte)
34836,—	1240148	Kupfervitriol
40,16	65334	Wismut
11192,—	490571	Arsenikalien
185470,—	483223	Schwefelsäure in verschiedenen Säuresorten nebst Anhydrid und Oleum
27971,—	914703	Bleiwaren als: Rohre, Bleche, Apparate und Schrot
3385,—	12776	Eisenvitriol
	83830	Verschiedene andere Fabrikate, Produkte und edelmetallhaltige Schau-
		stufen, darunter Tonwaren
	23940798	

Ebenso wie die Freiburger Hütten haben auch die Hütten des Harzes ihre frühere Bedeutung als bleiproduzierende Werke verloren. Die Verhüttung überseeischer Erze wurde im Oberharz im Jahre 1912 gänzlich aufgegeben (*Z. B. H.* 1912, 147), wodurch die damit beschäftigten staatlichen Hütten zu Altenau und Andreasberg zum Erliegen kamen. Die Förderung der Oberharzer Gruben, welche im Jahre 1912 nur noch

9081 t Blei ergab, wurde im wesentlichen auf der Klausthaler Hütte verarbeitet, auf der das alte Niederschlagsverfahren durch Windröstung in H.-H.-Töpfen ersetzt worden ist. Die Schmelzung der gerösteten Erze erfolgt in fünfförmigen Schachtöfen von 5 m Höhe.

Die Unterharzer Kommunionhütten verarbeiteten 1912 21 716 t Kupfererz und melierte Erze, wobei 3202 t Blei, also auch eine recht unbedeutende Produktion, hergestellt wurden.

Als eine Merkwürdigkeit auf dem Gebiet des Bleihüttenwesens kann die auf den Unterharzer Hütten dargestellte Schlacke mit 16,9 % SiO_2 , 35,05 % FeO , 19,64 % ZnO , 10,24 % $BaSO_4$, 6,31 % Al_2O_3 und 6,05 % CaO bezeichnet werden, die mit ihrem niedrigen Kieselsäuregehalt und ihrem hohen Zink- und Bariumgehalt wohl einzig dasteht. Daß eine solche Schlacke aber für einen normalen Bleihüttenbetrieb nicht in Frage kommt, kann man aus dem Umstand ermessen, daß die diese Schlacken erzeugenden Öfen nur Ofenreisen von etwa 6 Wochen aushalten (*E. M.* 1911, 1107).

Raffinieren des Bleies.

Bei der Verhüttung der Bleierze gelangen aus den fremden Beimengungen Verunreinigungen in das Blei, welche aus ihm möglichst entfernt werden müssen, sei es, um zunächst ein für die Entsilberungsarbeiten genügend reines Material, oder schließlich ein den gestellten Anforderungen entsprechendes Handelsblei zu erhalten. Von den das Blei verunreinigenden Elementen lassen sich die meisten, nämlich Arsen, Antimon, Zinn, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen und Schwefel, durch ein oxydierendes Schmelzen aus dem Blei entfernen, nur Kupfer und Wismut werden durch dieses Mittel nicht beseitigt, da ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff geringer ist, als die des Bleies. Dagegen hat Kupfer die Eigenschaft, mit dem Blei eine schwerer als das Blei selbst schmelzbare Legierung zu bilden, welche beim Einschmelzen des Bleies an die Oberfläche tritt (Schlicker, Abzug), oder beim Saigern des kupferhaltigen Bleies als feste Masse (Saigerdörner) zurückbleibt. Nickel und Kobalt gehen zum größten Teil in diese Legierung ein, daneben auch ein kleiner Teil des Arsens. Ebenso wird das Kupfer durch das nach dem PARKES-Verfahren zugesetzte Zink ausgeschieden. Wismut kann durch die erwähnten Verfahren nicht entfernt werden, es konzentriert sich aber bei der Anreicherung von silberhaltigem Blei durch den sog. PATTINSON-Prozeß mit dem Silber in dem silberreichen Blei und geht bei dem Abtreiben desselben in die zuletzt erfolgende Glätte über. Die Raffination hat entweder den Zweck, ein für die nachfolgende Entsilberung genügendes reines Material darzustellen, Vorraffination (softening), oder aber es handelt sich darum, das von der Zinkentsilberung kommende Armblei, das noch etwa $\frac{1}{2}\%$ Zink enthält, in reines Handelsblei zu verwandeln, Fertig-Raffination (refining).

Vorraffination.

Die Raffination von Blei als Vorarbeit für die Entsilberung wird in gußeisernen Kesseln oder in Flammenherden ausgeführt. Die ersteren Apparate sind nur anwendbar, wenn das Werkblei ganz unbedeutende Mengen von Antimon und Arsen und auch nur kleine Mengen Kupfer enthält. Die letzteren stehen vorzugsweise in Gebrauch, da sie sich für alle Sorten Blei, auch für solche eignen, die größere Mengen Kupfer, Arsen und Antimon enthalten. Zuweilen unterwirft man größere Mengen Kupfer enthaltende Werkbleie vor der Raffination einer Saigerung in besonderen Saigerflämmöfen (Freiberg, Příbram). Es ist indessen billiger, die Ab-

scheidung des Kupfers durch ein langsames Einschmelzen im Raffinierofen zu erreichen. Das Raffinieren in Kesseln stand früher in Lautenthal in Anwendung, ist aber in jüngster Zeit durch moderne Verfahren ersetzt worden (*Mineral Ind.* 1911, 474). Da der Prozeß indessen für reinere Werkbleie noch in Betracht kommen kann, mag die Lautenthaler Arbeit kurz beschrieben werden.

Raffination in Kesseln. In Lautenthal wurde die Vorraffination, Entsilberung und Fertigraffination nacheinander in demselben Kessel vorgenommen. Die gußeisernen Kessel, welche in Abb. 288 und 289¹ dargestellt sind, fassen 15 t. Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, erhitzen die auf dem Rost erzeugten Feuergase zuerst den Boden des Kessels, steigen dann durch eine Öffnung im Mauerwerk in den die obere Wand des Kessels umgebenden Kanal und ziehen, nachdem sie den Kessel umspült haben, durch einen absteigenden Kanal in den Essenkanal.

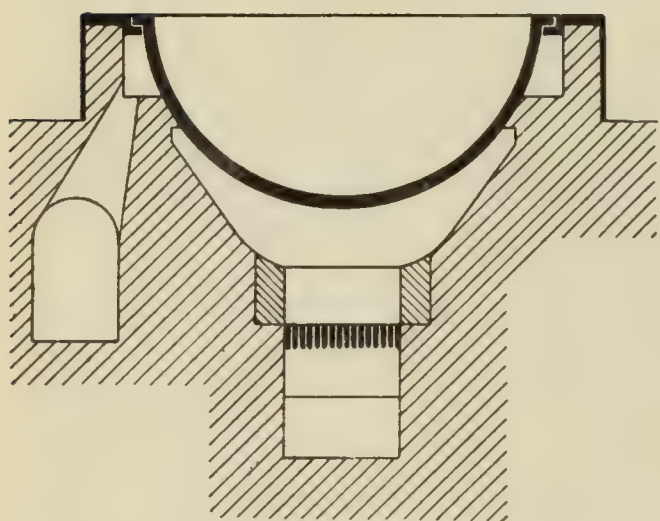


Abb. 288.

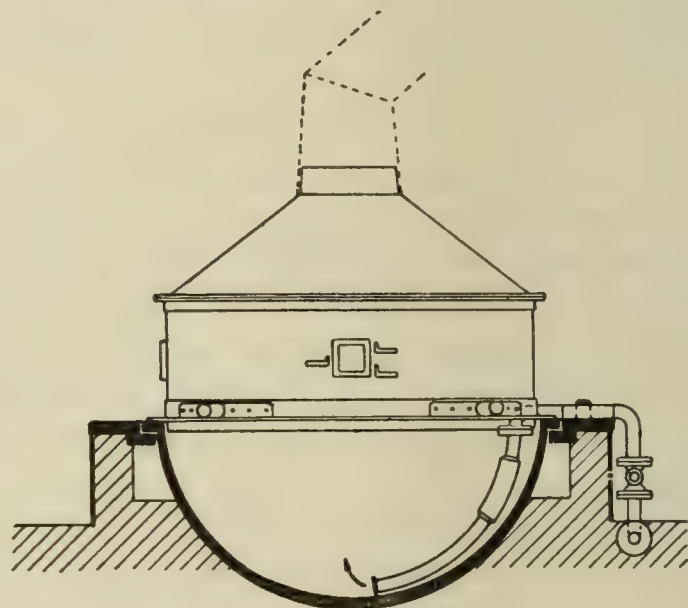


Abb. 289.

Raffinierkessel für Blei.

Die Haube und die Dampfzuführung sind nur für die Fertigraffination erforderlich. Die Operation hat folgenden Verlauf: Die 15–16 t umfassende Charge wird langsam und bei niedriger Temperatur in etwa 8 Stunden eingeschmolzen. In dieser Zeit hat der größte Teil des Kupfers, mit allem Schwefel und der Hälfte des Arsens, Eisens und Nickels in Gestalt von Krätzen sich auf der Oberfläche des Metallbades abgeschieden und ist abgezogen. Es folgt nun die Entfernung des Silbers aus dem Blei mit Hilfe von Zink, wobei durch das letztere Metall auch der Rest des Kupfers entfernt wird. Die Entsilberungsmethoden werden unter dem Kapitel Silber besprochen werden.

Das abgekühlte entsilberte Blei enthält jetzt 0,7% Zink sowie auch fast den gesamten Antimongehalt. Die Entfernung dieser Körper erfolgt im unmittelbaren Anschluß an die Entsilberung, u. zw. entfernt man zuerst das Zink mit Hilfe von Wasserdampf bei Luftabschluß und dann das Antimon mit Hilfe von Wasserdampf bei Luftzutritt. Zu diesem Zweck wird das Blei durch vierstündiges starkes Feuern auf dunkle Rotglut gebracht und dann die oben erwähnte Haube auf den Schmelzkessel gesetzt, um Luftabschluß zu erzielen. Hierauf leitet man durch das in Abb. 289 dargestellte gußeiserne Rohr Wasserdampf von 2–2½ Atm. Spannung auf den Boden des Kessels. Da durch undichte Stellen der Verschlusvorrichtung sowie auch

¹ SCHNABEL, S. 574, Abb. 374; 576, Abb. 377.

mit dem Wasserdampf Luft eintritt, wird neben dem Zink auch etwas Blei und Antimon oxydiert. Die Entzinkung des Bleis dauert in der Regel zwei Stunden. Nach Beendigung dieser Operation entfernt man die Haube, zieht die Oxyde ab, setzt darauf die Haube wieder auf den Kessel, öffnet die Türen desselben und leitet abermals Wasserdampf ein. Bei dem jetzt erfolgenden Luftzutritt oxydiert sich das Antimon und tritt als ein Gemenge von antimonsaurem Blei und antimon-saurem Antimonoxyd in Gestalt einer schwarzen halbflüssigen Masse an die Oberfläche des Metallbades. Diese letzte Operation dauert zwei Stunden, ihr Ende ist durch die Bildung von Bleiglätte erkennbar. Der größte Nachteil der Kesselraffination ist der Verschleiß an Kesseln, welche besonders an der Stelle, wo das Bleiantimoniat mit dem Eisen in Berührung kommt, stark ausgefressen werden. Nach SCHNABEL hielt ein Kessel in Lautenthal nur 60 Einsätze aus.

Raffination in Flammöfen. Wie früher erwähnt, läßt man auf einigen Werken bei kupferreichem Werkblei der eigentlichen Raffination ein Saigern des Bleis in besonderen Öfen vorangehen. Die Ausführung der Arbeit geschieht in der Weise, daß man den geneigten Herd des Saigerofens mit Blei möglichst voll besetzt und dasselbe langsam einschmilzt, wobei es den Sumpf allmählich anfüllt. Die Dörner (Rückstände), welche nach der Behandlung einer oder auch von zwei Chargen zurückbleiben, werden ausgezogen, das Blei dagegen abgestochen. In Freiberg wurden auf diese Weise in 12 Stunden 12 000 *kg* Blei bei einem Verbrauch von 4 *hl* geringwertiger Kohlen verarbeitet; es erfolgten dabei aus Werkblei mit 0,9% Kupfer 2–5% vom Gewicht des Bleis an Saigerdörnern mit 17,97% Kupfer und 62,4% Blei.

In modernen Anlagen, welche in der Regel weniger kupferhaltiges Werkblei verarbeiten, kommt ein separater Saigerprozeß nur ausnahmsweise zur Anwendung; es erfolgt vielmehr Saigern und Oxydation in demselben Ofen und in einer fortlaufenden Operation. Die Saigerung erzielt man durch langsames Einschmelzen bei niedriger Temperatur und die Oxydation durch Erhitzen des Bleibades auf Rotglut unter Luftzutritt, wobei die leichter als Blei oxydierbaren Metalle (Zinn, Arsen, Antimon) in Oxyde verwandelt werden, welche, mit dem Bleioxyd verbunden, als Pulver oder als Schlacke abgezogen werden.

Die zur Raffination gebräuchlichen Flammöfen fassen gewöhnlich 8–10% mehr Werkblei als die zur nachfolgenden Entsilberung dienenden Kessel. Der Fassungsraum ist nach und nach vergrößert. Die üblichen Größen sind 30–40 *t*, doch kommen auf modernen Werken häufig Öfen von 50–60 *t* und ausnahmsweise auch solche bis zu 300 *t* vor. Der Herd der Öfen ist elliptisch oder rechteckig. Das Verhältnis der Länge zur Breite ist $1\frac{1}{2} : 1$ bis $2 : 1$. Er besteht aus feuerfesten Ziegeln, die, um das Durchsickern von Blei zu verhüten, von einer eisernen Pfanne eingeschlossen sind. Die Tiefe des Herdes wechselt gewöhnlich zwischen 279 und 400 *mm* und erreicht nur ausnahmsweise 560 *mm*. Die Pfanne wird aus Schmiedeeisen hergestellt, da Gußeisen infolge des Temperaturwechsels leicht Risse erhält. Da das Mauerwerk durch das auf der Oberfläche des Bades sich bildende Bleiantimoniat und Bleioxyd leicht zerfressen wird, versieht man die Öfen mit seitlicher Wasserkühlung. Die übliche Konstruktion eines modernen Raffinierofens ist in Abb. 290–292 dargestellt. In diesen Abbildungen ist *a* die Feuerung, *c* die Pfanne, *b* der den Herd umgebende Kühlmantel, *d* die hohle durch Luft gekühlte Feuerbrücke. Der Abstich des Bleis erfolgt an dem Fuchsende des Ofens bei *e*. Die Ofengase ziehen durch das Gewölbe bei *f* ab. Der Einsatz der Blöcke erfolgt durch zwei Türen *h* auf der einen langen Seite des Ofens. Die Krätzen und Abzüge

werden auf der entgegengesetzten Seite durch die Türen *i* entfernt. Die Chargiertüren liegen mit der oberen Kante des Kühlmantels in einer Ebene, während die anderen Türen 76 mm in den Wassermantel eingelassen sind. Die Ofenpfanne ruht auf quergelegten 76 mm-Eisenträgern, welche ihrerseits wieder von gemauerten Längswänden getragen werden. Der Boden des Herdes besteht aus zwei Lagen, die untere (*o*) aus weniger guten, die obere (*p*) aus den besten feuerfesten Steinen, die so dicht als möglich in Tonmörtel gelegt werden. In neuerer Zeit hat man angefangen, Bauxitziegel für Gewölbe und Seitenwände der Raffinieröfen zu verwenden, wodurch nicht nur eine 5–6fache Lebensdauer des Ofenfutters gegenüber gewöhnlichen Ziegeln erreicht, sondern auch die Menge der wieder zu verarbeitenden Schlacke vermindert wird. Auch Magnesia- und Chrommagnesiaziegel sind mit gutem Erfolg für den innerhalb des Kühlmantels liegenden und 50–75 mm über das Niveau des Bleibades hinausreichenden Teil des Ofenfutters verwandt worden. Als Brennmaterial für den Betrieb des Raffinierofens dient

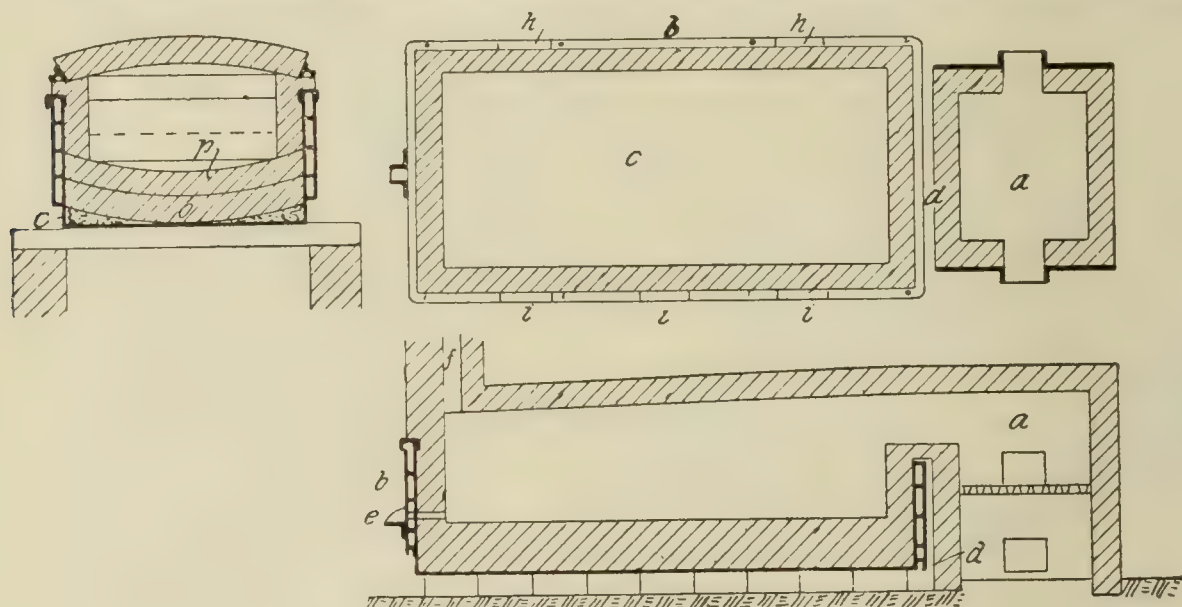


Abb. 290–292. Raffinierofen für Blei.

gewöhnlich Kohle. Bei guter Kohle ist der natürliche Luftzug in der Regel ausreichend, das Blei in der üblichen Zeit zu raffinieren. Bei Verwendung von Kohlenklein ist eine Zuführung von Wind unter den Rost erforderlich, zuweilen wird auch Wind durch eine Reihe kleiner Rohre durch das Gewölbe über der Feuerbrücke eingeführt. Manche Raffinieröfen sind auch mit Ölfeuerung versehen.

Arbeitsweise. Das in den Ofen eingesetzte Blei wird langsam eingeschmolzen und ist nach etwa $1\frac{1}{2}$ –5 Stunden zum Abziehen der Krätze fertig. Letztere besitzt eine teigige Beschaffenheit, eine fast schwarze Farbe und enthält bei kupferreichen Bleien 60–70 %, bei kupferarmen bis zu 80 % Blei; ihr Gewicht beträgt 3 bis 6 % der Charge, sie wird in Schlackentöpfe abgezogen und nach dem Saigerofen gefahren. Nach dem Abziehen der Krätze (Schlicker) erhitzt man auf Rotglut, und, wenn ein Gebläse vorhanden ist, läßt man dasselbe an. Bei Vorhandensein von Zinn erfolgt jetzt zunächst der trockene Zinn-Arsenabstrich, welcher in gleicher Weise abgezogen wird, und alsdann der Antimonabstrich. Letzterer ist flüssiger, weshalb die Ofentüren häufig geöffnet werden, um den Abstrich abzukühlen und seine Entfernung zu erleichtern. Es ist in dieser Periode erforderlich, das Bad häufig umzurühren, um auch den unteren Teil des Bades an die Oberfläche zu bringen. Rühren und Abziehen muß so lange wiederholt werden, bis das Bad genügend rein ist, was man daran erkennt, daß der Abzug lediglich aus Glätte besteht. Zuweilen

hat man versucht, den Prozeß durch Einleiten von Wasserdampf zu beschleunigen, doch hat dies den Nachteil, daß die Menge der Abzüge vermehrt und vor allem die Korrosion der Ofenwände befördert wird. Wirksamer ist das Einführen von Glätte. Die Menge der Abzüge richtet sich nach dem Grade der Verunreinigung des Werkbleies, sie beträgt etwa 5–8% vom Gewicht des eingesetzten Bleies. Die Dauer der Raffination beträgt bei mittleren Öfen und reinerem Blei etwa 14 Stunden, kann aber bei großen Öfen und unreinem Blei auf 48–72 Stunden steigen. Nachdem die letzten Abzüge entfernt sind, werden die Türen geöffnet, um das Blei abzukühlen, bevor es in die Entsilberungskessel abgestochen wird. Der Kohlenverbrauch beim Raffinieren beträgt $2\frac{1}{2}$ – $7\frac{1}{2}$ % vom Gewicht des eingesetzten Werkbleies; der Verbrauch an Öl bei Ölraffinieröfen wird von HOFMAN auf 2,7% angegeben.

Auf die Raffination des Werkbleies erfolgt die Entsilberung, die bekanntlich nach zwei Verfahren, dem PATTINSON- und dem PARKES-Prozeß, bewirkt wird. Ersterer beruht auf dem Umstand, daß, wenn geschmolzenes silberhaltiges Blei bis nahe an seinen Schmelzpunkt abgekühlt wird, Bleikristalle aussaigern, welche ärmer an Silber sind als das ursprüngliche Werkblei; es wird demnach das Silber vom Blei durch wiederholte Krystallisation getrennt.

Das PARKES-Verfahren wird durch die Eigenschaft des Zinks bedingt, das Silber aus dem Werkblei in Form einer Zink-Silber-Bleilegierung auszuscheiden. Die Zinkentsilberung steht auf den allermeisten Hütten in Anwendung, während sich der PATTINSON-Prozeß nur noch in vereinzelten Fällen insbesondere zur Verarbeitung wismuthaltigen Werkbleies erhalten hat. Die Entsilberung des Werkbleies und die Gewinnung des Silbers aus den dabei erzeugten silberreichen Zwischenprodukten wird unter dem Kapitel „Silber“ behandelt werden.

Fertigrattination.

Wie früher erwähnt, enthält das nach dem PARKES-Prozeß entsilberte Werkblei 0,6–0,7% Zink und muß zur Entfernung dieses Körpers, sowie etwa noch vorhandener Reste von Arsen und Antimon einer Fertigrattination unterworfen werden. Die Konstruktion der hierzu verwandten Öfen ist dieselbe wie die der Vorraffinieröfen, nur macht man gewöhnlich den Herd etwas flacher. Wenn der Ofen gefüllt ist, wird stark gefeuert, da die Entzinkung des Bleies eine höhere Temperatur erfordert als die Vorrattination. Das Zink wird dabei teilweise verflüchtigt und zieht mit den Gasen ab, teilweise wird es oxydiert und durch die gleichzeitig gebildete Bleiglätte verschlackt. Nachdem die Charge etwa 4 Stunden erhitzt ist, ist die Oberfläche des Bades mit einem schweren, glätteähnlichen Abzug bedeckt. Hierauf öffnet man die Türen, entfernt den Abzug und gibt eine zweite Hitze, worauf nochmals abgekühlt und die gebildete Krätze abgezogen wird. Zuweilen ist auch noch eine dritte Hitze erforderlich. Bei nicht genügend vorraffinierten Bleien, welche neben 0,6% Zink noch etwa 0,3% Antimon enthalten, sollen noch etwa 4–5% Abzüge mit 90% Blei fallen. Dampf wird zum Entzinken des entsilberten Bleies nur noch selten angewendet, da die Korrosion des Ofenfutters noch größer als bei der Vorrattination zu sein pflegt.

Das fertig raffinierte Blei wird gewöhnlich in einen geheizten Kessel, den sog. Sammelkessel, abgestochen, in diesem auf richtige Gießtemperatur abgekühlt und alsdann in die Formen abgehebert oder durch die sog. RÖSINGSche Bleipumpe ausgepumpt (*Z. B. H. Pr.* 1893, 284). Die Fertigrattination in Kesseln ist wegen des starken Verschleißes derselben in den meisten Hütten aufgegeben.

Die elektrolytische Bleiraffination ist, nachdem frühere Versuche ein befriedigendes Resultat nicht ergeben hatten, zuerst durch den Amerikaner A. G. BETTS durchgeführt worden und steht jetzt auf einigen größeren Anlagen in Betrieb, von denen insbesondere diejenige der CONSOLIDATED MINING SMELTING CO. zu Trail durch wiederholte Publikationen in weiteren Kreisen bekanntgeworden ist. In der Raffinerie in Trail (*Min. J.* 1913, 12. Juli) enthält das zu raffinierende Werkblei etwa 97% *Pb*, die restlichen 3% bestehen aus Gold, Silber, Antimon, Arsen, Kupfer, Zink und Spuren anderer Metalle. Das Werkblei wird in der Schmelzhütte zu Anoden von etwa 181 *kg* gegossen, die in Wagen nach der Raffinerie geschafft und zu je 20 mittels eines elektrischen Kranes von 5 *t* Tragkraft in die Fällkästen eingesetzt werden. Die aus Fichtenholz hergestellten Kästen sind bei 762 *mm* Breite 2235 *mm* lang und 1118 *mm* tief und fassen 20 Anoden in Abständen von 108 *mm* von Mitte zu Mitte. Zwischen und außerhalb neben den Anoden befinden sich die aus reinem Bleiblech bestehenden 21 Kathoden, von denen jede an einer kleinen Kupferstange aufgehängt ist. Der Elektrolyt wird aus Flußspat, Quarz und Schwefelsäure hergestellt (*Ch. Ztg.* Rept. 1911, 52), die in einer gußeisernen Pfanne vermischt und erhitzt werden. Die Dämpfe werden in Türmen, durch die Wasser in feinen Strahlen herabrieselt, kondensiert, wobei das Wasser immer aufs neue gebraucht wird, bis es ungefähr 30% Kieselfluorwasserstoffsäure aufweist. Der verwendete Elektrolyt, Bleifluorsilicat mit freier Kieselfluorwasserstoffsäure, enthält durchschnittlich 12% H_2SiF_6 und 5–6% *Pb*. Die Anlage umfaßt 240 Kästen, die kaskadenartig in 6 Doppelreihen angeordnet sind, und besitzt eine Erzeugungsfähigkeit von 65 *t* reinem Blei. Der elektrische Strom fließt durch die Elektroden und die Elektrolyten 5 Tage ununterbrochen hindurch, worauf die Kathoden ausgehoben werden. Sie wiegen alsdann 90,7 *kg*. Da das ursprüngliche Gewicht 7,3 *kg* beträgt, so entspricht die Differenz von 83,4 *kg* dem Gewicht des niedergeschlagenen Bleies. Hierauf wird ein neuer Satz von 21 Kathoden mit denselben Anoden eingehängt und wieder weitere 5 Tage der Strom hindurchgeleitet. Als dann werden diese Kathoden gleichfalls entfernt und die auf 15% ihres ursprünglichen Gewichtes reduzierten Anoden herausgenommen und wieder verschmolzen. Das erzeugte Handelsblei soll 99,998% *Pb* enthalten. Der Anodenschlamm enthält 35% *Ag*, 25% *Sb*, 20% *As* und 8% *Cu*, neben geringen Mengen von Eisen, Wismut, Silicium, Tellur und Selen. Das daraus durch Raffination gewonnene DORÉ-Metall hat 960–975 Feingehalt.

Auf den BETTS-Prozeß sind seinerzeit außerordentliche Hoffnungen gesetzt worden. Nach dem Urteil der damaligen amerikanischen Autoren¹ u. a. (TITUS ULKE, 1902) wäre der elektrolytische Raffinierprozeß der jetzt fast allgemein angewendeten Zinkentsilberung und den Feuermethoden zum Raffinieren des Bleis an Wirksamkeit und Billigkeit überlegen, und man hätte daher erwarten sollen, daß er zu allgemeiner Anwendung gekommen wäre. Diese Voraussetzungen haben sich indessen bis jetzt nur in geringem Umfange verwirklicht. Nach einem Bericht von LIDELL (*Mineral Ind.* 1910, 459) ist die UNITED STATES METALS REFINING CO. zu Grasselli, Ind., die einzige elektrolytische Raffinerie in den Vereinigten Staaten, nachdem die MOSANTO CHEMICAL CO. ihren Betrieb eingestellt hat. Andere elektrolytische Bleiraffinerien sind die oben genannte Anlage zu Trail und das Werk von LOCKE-BLACKETT & CO. zu Newcastle on Tyne. Nach dem genannten Autor arbeiten alle 3 Raffinerien auf verschiedener Basis. Das Werkblei der CONSOLIDATED MINING AND SMELTING CO. zu Trail enthält kein Wismut, und die einzigen Nebenprodukte

¹ INGALLS, Lead Smelting and Refining S. 273.

des Raffineriebetriebes sind Silber und Gold, sowie ev. Antimon. Dagegen hat die MOSANTO¹ CHEMICAL CO. nur ein wismutreiches Blei verarbeitet, so daß die Anlage eigentlich eine Wismutraffinerie gewesen sei, die Blei als Nebenprodukt darstellte. LOCKE-BLACKETT & CO. soll das Verfahren nur für unreines Werkblei mit hohem Gehalt an Wismut, Silber und Gold oder Antimon nach vorgängiger Feuer-raffination anwenden, während die UNITED STATES METAL REFINING CO. gewöhnliches Werkblei verarbeite und als Nebenprodukte Antimon, Zinn, Kupfer, Silber, Gold und Wismut erhalte. Die BETTSsche Verarbeitung des Anodenschlammes durch nasse und elektrolytische Methoden soll keine befriedigenden Ergebnisse geliefert haben, und es erfolgt die Verarbeitung derselben auf trockenem Wege. Der Vorteil des BETTS-Prozesses liegt hauptsächlich in der Erzeugung eines wismutfreien Bleis, doch soll man nach LIDELL durch Dampfpatinsonieren ein Blei gleicher Qualität zu niedrigerem Preise herstellen können.

Wie man aus den vorstehenden Ausführungen ersieht, läßt sich ein definitives Urteil über die Zukunft der elektrolytischen Bleiraffinierung nicht gewinnen, doch scheint sie eine erhebliche praktische Bedeutung bisher noch nicht gewonnen zu haben, ausgenommen vielleicht für besonders unreine, speziell wismuthaltige Sorten Silberblei, bei denen die Kosten gegenüber der Notwendigkeit, eine wismutfreie Handelsware zu erzeugen, keine Rolle spielen.

Es sei bemerkt, daß auch SIEMENS & HALSKE ein Verfahren zur elektrolytischen Raffination von Blei aufgefunden haben (*D. R. P.* 223668), bei welchem als Elektrolyt eine Lösung von Bleiperchlorat verwendet wird, welche gleichzeitig freie Überchlorsäure enthält. Wie bei dem BETTS-Prozeß werden zur Verhinderung der Krystallisation des Bleis organische Kolloide zugesetzt.

Verarbeitung der Zwischenprodukte der Entsilberung.

Kupferschlicker. Die Schlicker werden gewöhnlich in einem kleinen, wie ein Raffinerieofen gebauten Flammofen ausgesaigert, um so viel Blei und Silber als möglich abzuscheiden. Die abgezogene Krätze wird alsdann in einem kleinen Schachtofen mit schwefelhaltigen Erzen oder Zwischenprodukten (Bleiglanz, kupferarmer Stein) auf einen Stein verschmolzen, der alles Kupfer aufnimmt und zur Kupferarbeit geht, während das Blei mit annähernd dem ganzen, in den Schlickern vorhanden gewesenen Silber in den Raffinierofen zurückgegeben wird.

Antimonabstrich. Die Antimonabstriche werden behufs Saigerung gleichfalls in einem Flammofen (häufig demselben, welcher auch zum Saigern der Kupferschlicker dient) eingeschmolzen, wobei man sich einer rauchenden, d. h. reduzierenden Flamme bedient. Zuweilen streut man auch, um die Reduktionswirkung zu verstärken, etwas Feinkohle auf das Metallbad. Es wird hierdurch nicht nur das mechanisch mit abgezogene Blei auf dem Boden des Herdes angesammelt, sondern auch aus dem im Abzug enthaltenen Bleioxyd Blei reduziert, welches den größten Teil des vorhandenen Silbers aufnimmt. Das Blei geht zur Raffinierarbeit zurück, die Schlicker werden im Schachtofen mit etwa 100 % Schlacke und 11 % Koks verschmolzen, wobei man, um Bildung von Speisen zu vermeiden, darauf zu achten hat, daß keine zu eisenreiche Schlacke entsteht. Um hierbei Antimonverluste durch Verflüchtigung zu vermeiden, fügt man häufig silberarmen Bleiglanz hinzu, wobei der Schwefel als Reduktionsmittel wirkt. Die Menge des Bleiglances wird so bemessen, daß kein Stein entsteht. Als Produkte entfallen Hartblei mit 7–25 % Antimon und eine antimon- und bleihaltige Schlacke, welche für die nächste Kampagne aufgehoben wird. Das rohe Hartblei pflegt noch Kupfer zu enthalten

und wird daher zweckmäßig nochmals eingeschmolzen, um so viel Kupfer als möglich in Form einer Krätze zu entfernen. Hierauf wird es in einem Kessel gepolt und als Material für die Herstellung von Antimonlegierungen verkauft.

In den Vereinigten Staaten (COLLINS, S. 382) ist es üblich, die Kupferschlicker und Antimonabzüge zusammen mit einer kleinen Menge silberarmen Bleiglanzes im Flammofen zusammenzuschmelzen. Die Produkte sind Werkblei, welches den größten Teil der in den Schlickern und Abzügen enthaltenen Edelmetalle aufnimmt, ein hochhaltiger Kupferbleistein und Antimonschlicker, welche sofort auf Hartblei verschmolzen werden können. Der Ofen hat zwei Stichlöcher, aus dem oberen werden die Antimonschlicker abgestochen, während das untere für das Abstechen von Stein und Blei dient. Das Blei geht zum Raffinieren zurück.

Antimonarme Abstriche, die eine Verarbeitung auf Antimonblei nicht lohnen, gehen zum Erzschnmelzen zurück.

Zinnhaltiger Abstrich. Zinn kommt in Silberbleierzen so selten vor, daß es nicht nötig erscheint, auf die Verarbeitung zinnhaltiger Abstriche besonders einzugehen. Es sei indessen erwähnt, daß früher in Freiberg Zinnabstriche nach einem von PLATTNER erfundenen Verfahren auf Zinnblei mit 33 % Zinn, 14 % Antimon und 1 % Arsen verschmolzen wurden (Jahrbuch f. d. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen, 1883).

Zinkhaltiger Abstrich von der Feinraffination. Der Abstrich wird ebenfalls im Flammofen gesaigert, das Blei geht zur Raffinierarbeit zurück, die Rückstände werden mit den anderen Raffinierabstrichen zusammen behandelt oder direkt beim Erzschnmelzen zugesetzt.

Metallverluste. Die Verluste beim Bleierzschmelzen werden teils durch bleireiche Schlacken, teils durch Flugstaubbildung veranlaßt. Gute Erzschlacken sollten nicht über 0,75 % Blei und 0,0015 – 0,0020 % Silber enthalten. Da der Blei- und Silbergehalt der Schlacken besonders durch den in der Schlacke vorhandenen Stein bedingt ist, wird man sich durch gute Röstung der Erze und sorgfältige Abscheidung des Steins (in Vorherden, Überlaufstöpfen u. s. w.) am besten gegen diese Verluste schützen.

Der amerikanischen Ansicht, daß ein hoher Steinfall auf das Ausbringen von Blei und Silber günstig wirke, wird man in Europa, wie früher ausgeführt, nicht beipflichten, zumal bei der Verarbeitung des Steins, der auch wieder geröstet, verblasen und geschmolzen werden muß, neue Verluste entstehen. Z. T. sind die Schlackenverluste auch durch die Zusammensetzung der Schlacken bedingt. Kieselsäure- und tonreiche, zähe Schlacken geben größere Verluste als normal zusammengesetzte. Ebenso werden die Verluste durch einen hohen Zinkgehalt der Schlacke vermehrt. Verfasser hat mit Schlacken von 28–30 % SiO_2 , 36–37 % FeO und 18–19 % CaO bei 4–6 % Zn die reinsten Schlacken bis zu 0,2 % Blei (Trockenprobe, nasse Probe 0,5 %) erzielt. Natürlich kann es unter Umständen besser sein, eine reichere Schlacke unter Erzeugung geringerer Schlackenmengen und einem entsprechend geringeren Aufwand von Koks und Zuschlägen zu erschmelzen. Es kommt hierbei ganz auf die örtlichen Verhältnisse an, denn es ist, wie COLLINS ganz richtig bemerkt, die Aufgabe des Hüttenmannes, nicht die reinste Schlacke, sondern pro Tonne Erz den größtmöglichen Gewinn zu erzielen. Die weitere Angabe COLLINS, daß man beim normalen Bleierzschmelzen mit einem durchschnittlichen Bleiverlust in der Schlacke von 1–1,2 % rechnen könne, ist als richtig zu bezeichnen.

Der Silberverlust in der Schlacke ist fast ganz auf mechanisch mitgerissenen Bleistein zurückzuführen; die oben gemachten Bemerkungen über Nutzen oder

Schaden eines erhöhten Bleisteinfalles treffen daher bezüglich des Silberverlustes in erhöhtem Maße zu. Der Goldverlust ist beim Bleischmelzen überhaupt gering, gewöhnlich kann man mit einem Überschuß an Gold gegenüber der Trockenprobe rechnen.

Wichtiger als die Verluste in der Schlacke sind die Bleiverluste im Flugstaub, welch letztere in erster Linie von dem Grade der Kondensation abhängen, welche der Flugstaub nach dem Verlassen des Ofens erleidet. Die Hauptmenge des verflüchtigten bzw. von den Ofengasen im Erz mechanisch mitgerissenen Bleis findet sich in den Schmelzgasen, während die Röstgase wesentlich reicher an Silber zu sein pflegen.

Nach HOFMAN kann man einen Bleiverlust von 6—7% als sehr günstig bezeichnen und kann selbst ein Schmelzprozeß mit 10% Bleiverlust noch befriedigend genannt werden. Der gesamte Silberverlust beträgt nach demselben Autor 1—2%, in beiden Fällen unter Zugrundelegung der durch die Trockenprobe erhaltenen Ergebnisse. Nach europäischen Begriffen sind die genannten Angaben, soweit das Blei in Betracht kommt, zu hoch. Nach Ansicht des Verfassers ist bei Vorhandensein eines guten Flugstaubkammersystems, aber ohne Filter- oder sonstige besondere Kondensationseinrichtungen ein Bleihüttenbetrieb mit 5% Bleiverlust bei nicht zu armen Erzen erreichbar. Bei Verwendung von Filtern und nassen Kondensationseinrichtungen will man auf einzelnen Werken den Bleiverlust auf 2% herabgedrückt haben.

Kondensation des Flugstaubes.

Der Flugstaub besteht aus feinen mechanisch mitgerissenen Teilchen der ursprünglichen Beschickung sowie aus verflüchtigten Metallen und Metallverbindungen. Letztere werden insbesondere Bleirauch genannt und stellen eine Mischung von Sulfiden, Sulfaten und Oxyden des Bleis mit etwas Zinkoxyd, arseniger Säure und anderen Substanzen dar. Die Zusammensetzung von Flugstaub von verschiedenen Hüttenwerken ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich.

	Freiberg	Ems	Laurium	Pueblo (Colorado)	Globe Denver (Colorado)	Monterey (Mexiko)	Wyandotte (Michigan)
Pb	—	67,04	39,45	—	25,60	16,2	—
PbO	27,90	—	—	37,65	—	—	19,91
Zn	—	—	3,70	—	4,74	—	—
ZnO	49,50	4,22	—	5,32	—	3,0	0,09
CuO	—	—	—	Spur	0,95	—	—
Sb ₂ O ₃ }	2,13	0,31	—	—	—	—	—
As ₂ O ₃ }		0,16	36,80	—	—	—	—
Mn	—	—	—	—	0,93	—	—
Fe	—	—	—	—	13,40	22,10	—
Fe ₂ O ₃	—	1,0	—	24,98	—	}	14,43
Al ₂ O ₃	—	—	—	1,31	—		
CaO	7,0	0,61	—	5,26	5,30	6,0	8,74
MgO	—	—	—	—	—	—	3,66
BaO	—	—	—	—	4,60	—	—
SiO ₂	—	5,42	0,16	8,63	26,20	19,0	16,11
S	—	—	5,73	2,53	4,20	2,4	—
SO ₃	13,00	14,07	1,75	1,61	—	—	9,30
SO ₂	—	—	—	—	11,2	—	1,28
CO ₂	—	—	—	—			
H ₂ O	—	—	—	—			
C	—	5,80	—	—	—	—	19,23
Ag	—	0,003	—	—	—	0,098	0,286

Der mechanisch mitgerissene Staub wird leicht durch Verlangsamung des Gasstromes, d. h. die Anordnung von Flugstaubkammern von großem Querschnitt unmittelbar hinter den Öfen ausgeschieden. Derartige Kammern werden auf neueren Werken meist hochgelegt und mit trichterförmigen Böden versehen. In dem Boden befinden sich Türen, durch welche der Flugstaub in darunter gefahrene Wagen ausgezogen werden kann. Den eigentlichen Bleirauch, der sich in diesen Kammern nicht absetzt, sucht man in einem langen Kanalsystem, mit im Zickzack hin und her laufenden Kanälen abzuscheiden, wozu insbesondere die häufigen Ablenkungen des Gasstromes, die großen zu bestreichenden Flächen und die nach dem Schornstein zu beständig fortschreitende Abkühlung sehr wirksam beitragen.

Auf einzelnen Werken sind derartige Kanalsysteme bis zu 4–6 km Länge bei 3–4 qm Querschnitt ausgebaut und haben sich als ziemlich wirksam erwiesen. Sie erfordern indessen große Anlage- und Reparaturkosten. Letztere sind besonders bei den zur Aufnahme der Konvertergase dienenden Kanälen wegen der starken Korrosion durch die feuchten sauren Gase sehr bedeutend.

In einzelnen Hütten sucht man die für die Kondensation nötige Abkühlung dadurch zu beschleunigen, daß man die Flugstaubkammern aus einem die Wärme besser als gewöhnliche Ziegel leitenden Material, nämlich aus Eisenblech oder Eisenbeton herstellt. Auf den Werken der OMAHA AND GRANT SMELTING AND REFINING CO. hat LIVINGSTONE zu demselben Zweck Flugstaubkammern mit Hohlziegelwänden erbaut, durch welche ein separater Luftstrom mittels eines besonderen Schornsteins hindurchgesaugt wurde. Das Verfahren hat sich wegen Undichtheit der Wände nicht bewährt.

Als Material für die Flugstaubkanäle dienen zunächst den Öfen gewöhnlich feuerfeste Steine und Schmiedeeisen, in weiterer Entfernung gewöhnliche Ziegel. In neuerer Zeit hat man mehrfach, wie oben erwähnt, armierten Beton verwandt. Dieses Material hat den Vorteil einer leichten Konstruktion und besserer Kühlung, neigt aber zur Bildung von Rissen und wird insbesondere durch feuchte saure Gase leicht korrodiert.

An besonderen Vorrichtungen zur Abscheidung des Flugstaubes sind zu erwähnen:

1. Verfahren zur Vergrößerung der von den Gasen berührten Flächen. Hierher gehören zunächst die von FREUDENBERG in Ems zuerst angewandten Platten. FREUDENBERG hing nämlich dünne Eisenbleche parallel der Zugrichtung in den Gasstrom ein und verhinderte das Wiederaufwirbeln des auf dem Boden niedergeschlagenen Flugstaubes durch in gewisser Entfernung (5–6 m) auf der Kanalsole angebrachten Querscheider in Gestalt von niedrigen Mauern oder Eisenplatten. Anstatt der Platten hängt man auch Drähte in die Kanäle ein. Diese von RÖSING angegebene Vorrichtung steht in größtem Maßstabe auf den Werken der ANACONDA COPPER CO. zu Great Falls, Montana, in Anwendung. Hier wählte man die Abmessung der Hauptkammer derart, daß die Geschwindigkeit der Gase 137 m pro Minute nicht übersteigt. Das Maximum der Gasentwicklung wurde auf 44584 cbm pro Minute berechnet. Die Drahtkammer ist 54 m breit und 6,4 m hoch, die Höhe des Schornsteins, welcher gegenwärtig der höchste Schornstein der Welt ist, beträgt 154 m. Der Abstand der Drähte ist 5,7 cm von Mitte zu Mitte. Insgesamt sind 1200000 Drähte von je 454 g Gewicht aufgehängt. Die Drähte hängen in zwei Gruppen, zwischen ihnen ist ein freier Raum von etwa 14 m. Die ganze mit Drähten ausgefüllte Länge beträgt 97 m. Im oberen Teil der ersten Drahtabteilung sind 22 Rohre für Luftzuführung vorgesehen, falls es erwünscht erscheint, die Temperatur der

Gase behufs Kondensation zu erniedrigen. Zur Reinigung der Drähte ist eine Schüttelvorrichtung vorhanden. Diese besteht aus mit Drahtgeweben bezogenen Stahlrahmen, durch deren Maschen die herabhängenden Drähte hindurchgehen. Die Drähte werden für eine Periode von ungefähr 30 Minuten alle 60–90 Tage geschüttelt. Der Flugstaub fällt in unter den Drähten befindliche Trichter, von wo aus er in Wagen verladen werden kann.

Diese allerdings für eine Kupferhütte ausgeführte Anlage soll ein tägliches Mehrausbringen gegenüber der früheren Anlage von \$ 372,18 täglich erbringen (Bull. Am. Inst. Ming. Eng., August 1913).

2. Filtermethoden. Auch wenn die Gase filtriert werden, scheidet man zunächst den mechanisch mitgerissenen Staub in gewöhnlichen Kanälen oder Staubkammern ab, wodurch zugleich eine Abkühlung der Gase erzielt wird; welche zur Erhaltung der Filtergewebe notwendig ist. Die Temperatur der Gase soll womöglich unter 120° betragen, die Höhe von 150° keinesfalls übersteigen. Eine normale Filteranlage, wie sie in den Vereinigten Staaten in Verbindung mit dem schottischen Herdverfahren oder der Schachofenschmelzung vielfach verwandt wird, besteht im wesentlichen aus einer großen Kammer, in welcher eine größere Anzahl Säcke vertikal aufgehängt sind (Abb. 293). Diese Säcke

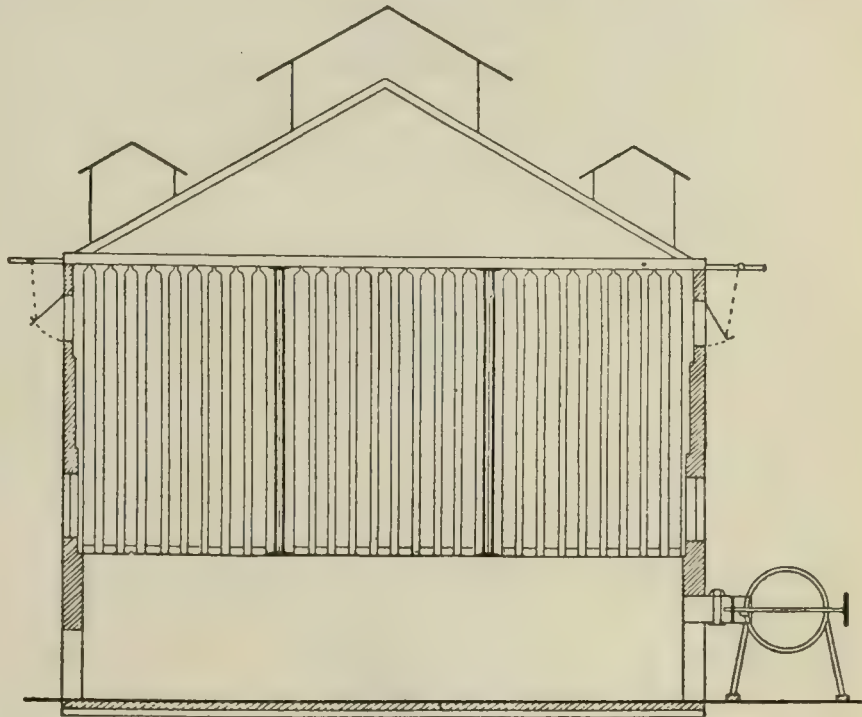


Abb. 293. Sackhaus.

haben 457–507 mm Durchmesser und 6–11 m Länge, die übliche Länge ist 9 m. Die Gase werden in eine Kammer von Ziegelmauerwerk eingeführt, die unter den Säcken angeordnet und mit Eisenblechen zugedeckt ist. Letztere enthalten Rohrstutzen, an welche die unteren Enden der Säcke festgebunden werden. Der Rauch wird durch Schütteln der Säcke aus diesen entfernt und fällt in die genannte Kammer, aus welcher er periodisch entfernt wird. Die Kosten des Betriebes einer Filteranlage sind ziemlich bedeutend, sie werden von INGALLS zu 10–25 Cents (42–105 Pf.) pro Tonne geschmolzenes Erz angegeben. Nach Ansicht mancher amerikanischer Metallurgen bedeutet dies eine solche Belastung des allgemeinen Betriebes, daß die Rentabilität der Sackhäuser bei Verarbeitung silberarmer und besonders bleiarmer Erze zweifelhaft ist (Ming. and Engineer. World, 5. Juli 1913). Unter den Betriebskosten sind besonders diejenigen für die Erneuerung der Säcke bedeutend. Die Filterfläche richtet sich naturgemäß nach der Menge der zu behandelnden Gase, ihrem Staubgehalt und den Zeiträumen, in welchen die Säcke geschüttelt werden. Nach INGALLS kann man pro t Erz etwa 1000 Quadratfuß (93 qm) Filterfläche rechnen. Als Material für die Säcke verwendet man bei von schwefliger Säure annähernd freien Gasen ungebleichten Musselin, bei Gasen mit größerem SO_2 -Gehalt ungewaschene Wolle; da das in dieser noch enthaltene tierische Fett einer Korrosion durch die sauren Gase

entgegenwirkt. Die Gase von schottischen Herdöfen und Bleischmelzöfen können durch das letztere Material ohne allzugroße Beschädigung filtriert werden. Dagegen versagt letzteres bei den SO_3 -haltigen Gasen der Röstöfen und Konverter.

3. Für diese hat man in neuerer Zeit das elektrische Niederschlagsverfahren in der von COTTRELL ausgebildeten Form mehrfach versuchsweise angewendet. Es war bereits früher durch die Untersuchungen von LODGE und WALKER nachgewiesen worden, daß ein Wechselstrom die Agglomeration von Staubteilchen in einer annähernd ruhenden Atmosphäre bewirken kann. In einem bewegten Gasstrom erfolgt aber die Agglomeration und das Absetzen der Staubteilchen zu langsam,

um wirksam zu sein (*Mineral Ind.* 1911, 489).

COTTRELL wendet einen hochgespannten Gleichstrom an, den er in der Weise erzeugt, daß die Elektroden mit einer Wechselstromquelle in Zeitzwischenräumen in Verbindung gebracht werden, welche mit den Perioden dieses Wechselstroms synchron sind und den Spitzen der Spannungswellen entsprechen. Eine zweite Eigentümlichkeit des COTTRELL-Verfahrens ist die Form der Elektroden, deren gegenüberliegende Oberflächen so ausgebildet sind, daß die Oberfläche der einen, die elektrische Ladungen der einen Polarität führt, durch Anordnung von Fäden aus nichtmetallischem faserigen Material

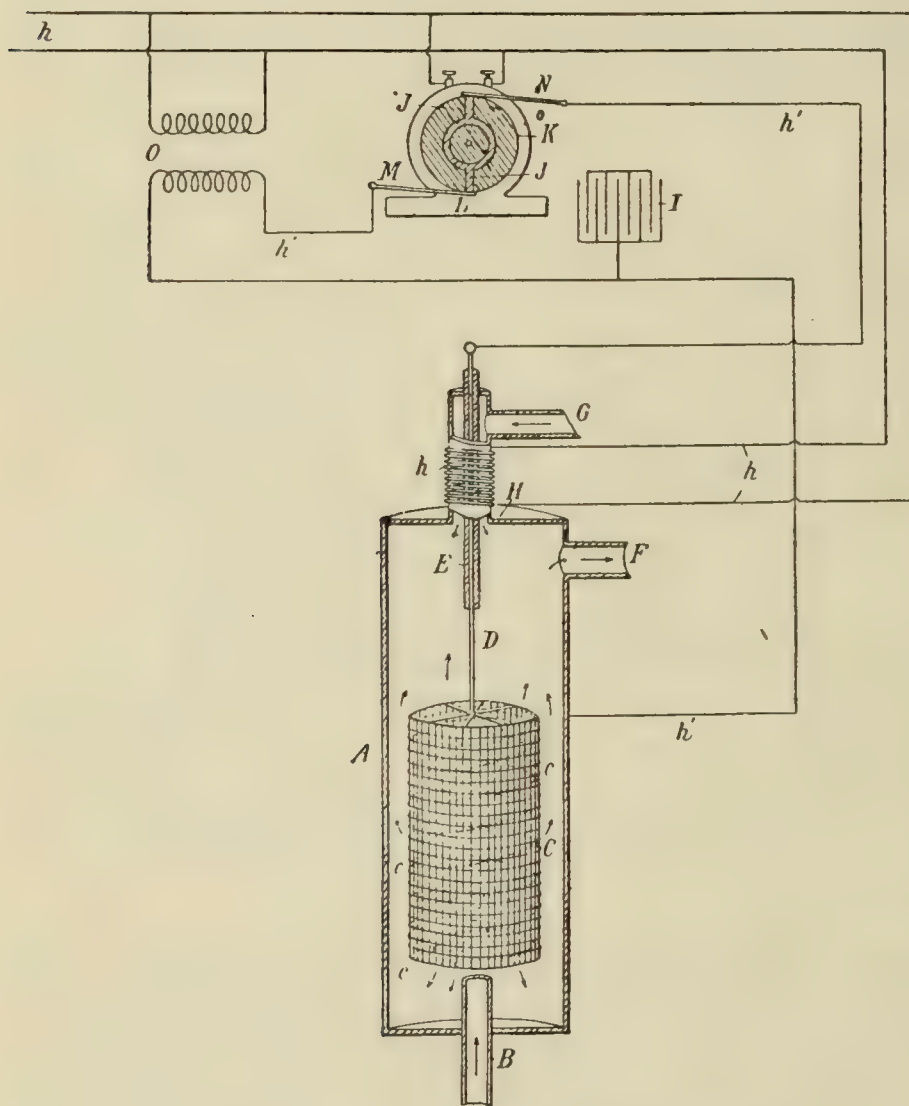


Abb. 294. Apparatur des COTTRELL-Verfahrens.

(beispielsweise Baumwolle oder Asbest) flaumartig gestaltet ist, während die Oberfläche der anderen, die elektrische Ladungen der entgegengesetzten Polarität führt, glatt ist. Eine Anordnung zur Ausführung des COTTRELLschen Verfahrens ist beispielsweise aus Abb. 294 ersichtlich. In derselben treten die Gase in die Niederschlagskammer A durch das Rohr B ein und gelangen in die Nähe der Elektrode C. Diese ist als Drahtkorb ausgebildet, auf welchen eine dünne Schnur aus weichem faserigen Material (Baumwolle, Wolle oder Asbest) aufgewickelt ist. Die zweite Elektrode besteht aus den glatten Wandungen der Kammer A. Die flaumartige Elektrode C wird von einer leitenden Stange D getragen. Das durch das Einlaßrohr B eintretende Gas empfängt die Entladung von den Asbestfasern, so daß seine schwebenden Teilchen abgestoßen werden, wie durch die Pfeile angezeigt ist, und sich auf den Wandungen der Kammer A ablagern. Das gereinigte Gas tritt dann

durch das Auslaßrohr *F* aus. Um die Verschlechterung der Isolation durch einen Überzug von Staubteilchen zu vermeiden, ist ein Rohr *G* vorgesehen, durch welches ein Strom reinen Gases eintritt und, wie durch die Pfeile angezeigt ist, um den Träger *H* der Elektrode mit hoher Spannung herumgeht. Die Maschine *L* kann entweder der Erzeuger für den Strom oder auch ein von diesem angetriebener Synchronmotor sein; die isolierende Scheibe oder Nabe trägt das leitende Glied *J*, welches den Stromkreis zwischen den feststehenden Bürsten *N* und *M* zweimal bei jeder Umdrehung, d. h. einmal für jede Periode schließt. Der Transformator ist mit *O* und ein Hilfskondensator mit *I* bezeichnet. Die Brauchbarkeit des Apparates für die Praxis ist angeblich durch den mit der Anlage der SELBY SMELTING AND LEAD CO. zu San Francisco erzielten Erfolg erwiesen. Ferner sind COTTRELL-Anlagen für die Gase der Kupferkonverter zu Garfield (Utah) auf den Werken der AMERICAN SMELTERS SECURITIES CO. geplant, wo man bei längeren Versuchen 98 % des suspendierten Bleies und Silbers niedergeschlagen hat. Ferner werden auf den Werken der OHIO und COLORADO SMELTING AND REFINING CO. gleichfalls COTTRELL-Anlagen zur Reinigung der Abgase von GODFREY-Öfen und DWIGHT-LLOYD-Maschinen eingebaut. Das COTTRELL-Verfahren verdient zweifellos die größte Beachtung. Seine Anwendung dürfte, wie schon oben erwähnt, besonders dort vorteilhaft sein, wo es sich um Verarbeitung stark saurer, feuchter Gase handelt, bei welchen, wie früher erwähnt, die Sackfilter versagen. Ein Vorzug gegenüber anderen Gasreinigungungsverfahren ist auch in dem Umstand zu erblicken, daß die Ausscheidung des Staubes ohne Beeinträchtigung des Ofenzuges erfolgt.

4. Nasse Kondensation. Die nasse Kondensation der Gase besteht darin, daß man sie einem Wasserregen aussetzt oder durch Wasser hindurchpreßt. In Freiberg und Friedrichshütte wurde zum Zweck der Berieselung der saure Hüttenrauch in mit gezahnten Bleidächern ausgesetzten Bleitürmen gewaschen¹. Auf Friedrichshütte waren die Bleitürme 7 m hoch und hatten einen Horizontalquerschnitt von 2×3 m. In jedem Turm lagen 90 Bleidächer von je 3 m Länge und 20 cm Höhe.

Zu Monteponi besteht nach FERRARIS (Ö. Z. B. H. 1905, 456) der Hüttenrauchkondensator aus einem 3,40 m weiten und 6,60 m langen gewölbten Raum, der durch eine Längs- und fünf Querscheidemauern in zwölf Kammern abgeteilt ist. Die Gase ändern 7mal ihre Richtung und übersteigen in gekrümmter Bahn 6mal die Längsmauer, wobei sie 6mal von feinen Wasserstrahlen getroffen werden. Die entsprechenden sechs Wasserzerstäuber verbrauchen jeder 1,5 l Wasser pro Minute, wovon $\frac{4}{5}$ verdampft werden und $\frac{1}{5}$ zum unteren Wasserbecken abfließt. Dadurch werden 10–15 % des gesamten Flugstaubes im Kondensator selbst niedergeschlagen und von Zeit zu Zeit durch die unteren mittels Wassers verschlossenen Öffnungen als Brei entfernt. Das übrige verdampfte Wasser schlägt den Flugstaub in der Leitung zur Esse vollkommen nieder. Die Flugstaubleitung ist größtenteils unterirdisch durch verlassene Stollen und Abbaue geführt, wodurch manche Querschnitts- und Richtungsänderung erzielt und so die Wirkung des Kondensators kräftig unterstützt wird.

Das Hindurchpressen der Gase durch Wasser steht nach COLLINS auf den Werken der SHEFFIELD SMELTING CO. in Betrieb. Dort werden die Gase in einem geschlossenen Behälter, mittels eines Netzwerkes von durchlöcherten Rohren 178 mm unter der Oberfläche verteilt. Über den Rohren sind mehrere Diaphragmen von Kupferdrahtnetz (von etwa 16 Maschen auf den Zoll) angebracht, welche die Zerteilung

¹ SCHNABEL, Allgem. Hüttenkunde, S. 572.

der Gasblasen bewirken und die Berührung des staubhaltigen Gases mit dem Wasser vermehren. Zum Durchpressen der Gase dienen ROOT-Gebläse. Die Kosten für die Kraft sind bedeutend, sollen aber durch das Mehrausbringen an Flugstaub mehr als gedeckt werden.

Die Verarbeitung des Flugstaubes erfolgt auf verschiedene Weise. Auf manchen Werken setzte man ihn früher bei der verschlackenden Röstung im Fortschauflungsöfen unmittelbar vor dem Ausziehen der Charge zu. Diese Methode kommt nach Beseitigung der Fortschauflungsöfen nicht mehr in Frage, abgesehen davon, daß sie starke Bleiverluste zur Folge hat. Vielfach wird der Flugstaub brikettiert, wobei man etwa 2–10 % gelöschten Kalk als Bindemittel zusetzt. Die einfachste und wirksamste Methode, welche zugleich die besonders beim Röstflugstaub notwendige Entschweflung bewirkt, ist, den Flugstaub beim Verblasen der Erze im Konverter oder dem DWIGHT-LLOYD-Apparat zuzusetzen.

Anhang: Einige besondere Aufarbeitungsverfahren.

Verarbeitung inniger Gemenge von Sulfiden des Bleis, Zinks und Silbers.

Die Schwierigkeiten, die der Bleiverhüttung durch einen hohen Zinkgehalt der Erze erwachsen, sind bereits früher erwähnt worden. Dieser Nachteil findet auch in dem Umstande seinen besonderen Ausdruck, daß die meisten Hütten in ihren Erzverträgen eine Maximalgrenze für den Zinkgehalt festsetzen, bei deren Überschreitung besondere Abzüge, die sog. Zinkstrafen, vorgesehen sind. Für die Gruben bringt dies den doppelten Nachteil, daß nicht nur die Bleierze schlechter bezahlt werden, sondern daß auch der ganze Zinkgehalt derselben verloren geht. Es hat daher an Bestrebungen nicht gefehlt, diese lästigen Verunreinigungen der Bleierze zu entfernen und aus ihnen marktfähige Produkte zu erzielen. Da sich besonders ausgedehnte Lagerstätten dieser Mischerze in Australien im Broken Hill-Distrikt finden, haben die diesbezüglichen Trennungsvorgänge dort eine besondere Ausbildung und Anwendung erfahren. Durch die gewöhnlichen mechanischen Aufbereitungsprozesse läßt sich die Trennung von Bleiglanz und Blende in befriedigendem Maße nicht erreichen, da man eine erhebliche Menge nicht verwertbarer zink- und bleihaltiger Zwischenprodukte erhält, und da außerdem bei sehr eingehender Zerkleinerung und Wasseraufbereitung beträchtliche Blei- und Silberverluste eintreten.

Unter den für die Trennung von Bleiglanz und Zinkblende vorzugsweise in Betracht kommenden Verfahren sind in erster Linie die sog. Flotations- oder Schwemmprozesse hervorzuheben, die auf der Eigenschaft der Sulfide beruhen, bei feiner Verteilung von in der Trübe erhaltenen Öl- oder Glasbläschen umhüllt und an die Oberfläche des Wassers gehoben zu werden, während die Gangart am Boden zurückbleibt (vgl. darüber auch Aufbereitung der Erze, Bd. II, 37). Es gibt eine große Menge diesbezüglicher Patente, und es soll auf diese weder im einzelnen eingegangen, noch sollen die Prioritätsrechte der einzelnen Erfinder untersucht werden. Es werden daher nur solche Verfahren aufgeführt, die in Broken Hill tatsächlich in Betrieb stehen. Über die dort üblichen Aufbereitungsmethoden sind von NEWMAN im Australian Mining Standard unter dem 17. Juli 1913 einige Mitteilungen gemacht worden, aus welchen man entnehmen kann, welche der bekannteren Flotationsprozesse in Anwendung stehen, und welche Erfolge man mit ihnen erzielt hat. Nach diesen Mitteilungen steht das Verfahren der MINERALS

SEPARATION CO. an erster Stelle. Dieses gründet sich auf den Umstand, daß, wenn man einer Erztrübe eine sehr kleine Menge Öl zusetzt (0,02–0,5 %), die Masse stark umrührt und gründlich durchlüftet, die metallischen Teilchen mit Öl benetzt werden, sich an die Luftblasen hängen und einen von der Oberfläche leicht abhebbaren Schaum bilden. Die Schaumbildung wird befördert, wenn man das Wasser leicht ansäuert. Die Säure soll verhindern, daß die Gangart sich mit Öl benetzt, es sei aber – wie in der Patentbegründung hervorgehoben wird – nicht der Zweck des Säurezusatzes, Gas zu erzeugen, auch sei die Menge der Säure unzureichend, um eine chemische Wirkung auf die erzführenden Mineralien auszuüben. Ferner wird der Schwemmprozeß durch Erhitzen der Trübe und eine feine Pulverisierung des Erzes befördert. Nach A. P. 835120 vom 6. November 1906 besteht beispielsweise eine Anlage im wesentlichen aus einem mit Rührer versehenen Mischgefäß, in welchem das Erz mit dem Zirkulationswasser und Öl bzw. auch mit Säure gemischt wird, sowie aus einem Spitzkastensystem mit aufsteigenden Wasserströmen, in dem der Schaum von den Rückständen getrennt wird. Das mit dem Schaum aus den Spitzkästen übertretende Wasser geht durch ein Filter, welches den Schaum zurückhält, und wird dann mittels einer Pumpe durch einen Erhitzungsapparat hindurch nach dem Mischgefäß zurückbefördert. Die Temperatur des Wassers soll 30–40° betragen.

Bei dem in Broken Hill gleichfalls angewandten POTTER-Verfahren wird das feingemahlene Erz in ein mit 2 % Schwefelsäure angesäuertes Bad eingetragen, welches sich in einem mit Blei ausgeschlagenen Spitzkasten befindet. Durch die Säure werden aus gewissen Bestandteilen des Erzes Gase, hauptsächlich Kohlensäure, entwickelt, welche sich an die Sulfide hängen und ihr Aufsteigen an die Oberfläche bewirken (E. M. 1906, 1113).

Der DELPRAT-Prozeß, der nur eine Modifikation des POTTER-Prozesses darstellt, unterscheidet sich von letzterem dadurch, daß man anstatt Säure eine Salzlösung verwendet. Letztere stellte man sich ursprünglich aus Natriumsulfat und Schwefelsäure her, später wurde die Verwendung von Natriumsulfat aufgegeben und Kochsalz der verdünnten Säure zugesetzt. Indessen soll sich herausgestellt haben, daß die durch den Zusatz von Natriumsulfat und Kochsalz erzielten Vorteile die vermehrten Kosten nicht aufwiegen (COLLINS, S. 508).

In dem neueren POTTER-Prozeß (*Mineral Ind.* 1910, 763), der nach Vereinigung der POTTERSchen und DELPRATSchen Interessen als „POTTER-DELPRAT-Prozeß“ ausgeübt wird, verwendet man neben Säure auch noch Öl bis zu 0,5 % des Erzgewichtes. Letzteres wird dem Erz in den Vorratsbehältern zugesetzt, alsdann wird das Erz gemahlen, vom überschüssigen Wasser befreit und in die heiße, angesäuerte Lösung eingeführt.

In dem „DE BAVAY-Prozeß“ wird nach dem ursprünglichen Verfahren Kohlensäure in Form von Essengasen in die Trübe eingeleitet. Nach späteren Angaben (*Mineral Ind.* 1908, 953) wird aber das Material mit Wasser durchgerührt, mit einer schwachen Lösung von schwefliger Säure, der 2½–5 kg starke Schwefelsäure pro Tonne Tailings zugesetzt ist, gewaschen, und alsdann wieder mit Preßluft durchgerührt, wobei zur Beförderung der nachfolgenden Flotation eine Ölemulsion zugegeben wird. Die durchlüftete, ölige Trübe fließt alsdann über geneigte Herde, auf denen die Scheidung von den begleitenden Gangarten stattfindet. Die genannten Verfahren nähern sich demnach in ihren neueren Ausführungen dem Verfahren der MINERALS SEPARATION CO., welches seinerseits mit dem ursprünglichen „ELMORE-

Verfahren“ verwandt ist, letzteres aber im Broken Hill-Distrikt verdrängt zu haben scheint (*Mineral Ind.* 1911, 836).

Alle die genannten Verfahren leiden anscheinend noch an dem Übelstande, daß sie keine reinen Produkte liefern und man daher die Schwemmung wiederholen und die erzeugten Konzentrate nochmals durch nasse Aufbereitung trennen muß. Ferner scheinen sie für die feinen, in der Aufbereitung erzeugten Schlämme nicht anwendbar zu sein. Daher hat man auf den Werken der ZINC CORPORATION noch zwei besondere Verfahren, den „LYSTER“- und den „HORWOOD-Prozeß“ in Anwendung, die man zum Unterschied von den vorhergenannten Schwemmverfahren als „selektive Flotation“-Prozesse bezeichnet, weil sie nicht nur eine Scheidung von Gangart und Metallsulfiden, sondern auch von Bleiglanz und Zinkblende gestatten.

Bei dem „LYSTER-Prozeß“ werden die Mischerze bei niedriger Temperatur mit Eucalyptusöl oder einem anderen schaubildenden Material unter Umrühren oder Durchlüften in einer neutralen oder alkalischen Lösung von Sulfaten, Chloriden oder Nitraten von *Ca*, *Mg*, *Na*, *K* u. s. w. behandelt, wodurch zunächst der Bleiglanz ausgeschieden wird. Die dabei resultierende Trübe wird eingedickt und dann nochmals geschwemmt, wobei man gewöhnlich an Stelle der vorigen Lösung Frischwasser verwendet. Hierbei steigt das Zinksulfid an die Oberfläche und wird als gesondertes Produkt erhalten. Man sieht, daß sich der LYSTER-Prozeß von den früheren Prozessen hauptsächlich dadurch unterscheidet, daß sich das Umrühren und Durchlüften in einer neutralen oder alkalischen Lösung vollzieht. In Brokenhill werden zu diesem Zwecke die eigenen Grubenwasser benutzt. Der LYSTER-Prozeß soll recht befriedigende Ergebnisse liefern. In einer dreiwöchentlichen Versuchskampagne wurden 5585 t Schlämme mit 10 % Zink, 3,3 Unzen Silber (pro t) und 15 % Blei durch diesen Prozeß behandelt, und man erhielt dabei 1263 t Bleikonzentrat mit 7–8 % Zink und 10,1 Unzen Silber, entsprechend einer Ausbeute von 82,5 % Blei und 69,2 % Silber (*Min. J.* 19. Juli 1913).

Der „HORWOOD-Prozeß“ stellt eine Kombination von Röstung und Flotation dar. Er beruht auf dem Umstande, daß, wenn man eine Mischung von Eisen-, Blei- und Zinksulfid bei niedriger Temperatur (300–400°) röstet, Eisen und Blei in Oxyde und Sulfate verwandelt werden, während das Zinksulfid unverändert bleibt. Die teilweise geröstete Mischung wird alsdann dem gewöhnlichen Ölschwemmverfahren in erhitzter saurer Lösung unterworfen, wobei das Zinksulfid an die Oberfläche steigt, während die Gangart mit den Eisen- und Bleiverbindungen niedersinkt. Nach den angestellten Versuchen konnte man mit diesem Verfahren aus einem Gemisch mit 32,4 % *Zn* und 22,3 % *Pb* ein Zinkkonzentrat mit 50,8 % *Zn* und 0,3 % *Pb* und ein Bleikonzentrat mit 49 % *Pb* und 2,6 % *Zn* erzeugen (*Mineral Ind.* 1910, 763).

Als Beispiel einer modernen Aufbereitung von Mischerzen kann die Anlage der ZINC CORPORATION LTD. dienen. Diese umfaßt zwei Anlagen: eine für die Erze der South Block Mine und eine für die South Block zinkhaltigen Tailings und gekauften Tailings. Auf der ersteren werden durch gewöhnliche nasse Aufbereitung folgende Produkte hergestellt: Bleikonzentrate, zinkische Zwischenprodukte (zur Flotationsanlage), absetzbare Tailings, Schlämme (zur LYSTER-Anlage). In der Flotationsanlage steht der Minerals-Separation-Prozeß in Anwendung. Es werden dort die zinkischen Zwischenprodukte der ersten Anlage und Haldentailings anderer Gruben verarbeitet. Die Produkte der Flotationsanlage sind gemischte Blei-Zinkkonzentrate und Abgänge. Die gemischten Konzentrate werden durch nochmalige Schwemmung

höher konzentriert und dann auf Herden (Wilfley table und vanners) behandelt. Hierbei werden Bleikonzentrate, Zinkkonzentrate und Zwischenprodukte erzeugt. Letztere werden durch das HORWOOD-Verfahren in Blei- und Zinkkonzentrate zerlegt. Die Schlämme gehen insgesamt zur LYSTER-Anlage, in der man vorläufig nur die Bleikonzentrate ausscheidet. Die Rückstände werden zurzeit behufs späterer Zinkerzabscheidung aufgestapelt.

Hüttenmännische Methoden zur Verarbeitung zinkreicher Bleierze.

Bezüglich der hüttenmännischen Verarbeitung dieser Erze kann man trockene, nasse und elektrolytische Verfahren unterscheiden. Von den zahlreichen, in dieser Hinsicht gemachten Vorschlägen, über die sich in den Werken von COLLINS, S. 481—502, und von SCHNABEL, S. 595—604, ausführliche Mitteilungen finden, kommen nur wenige für die Praxis in Betracht. Bei einigen trocknen Verfahren wird das geröstete Erz mit Anthrazit- oder Kokspulver als Reduktionsmittel gemischt, in Retorten wie beim gewöhnlichen Zinkschmelzen erhitzt, wodurch das Zink abdestilliert wird, während Blei und die anderen Metalle in den Rückständen bleiben. Diese Methode hat den Nachteil, daß sie einerseits zu teuer ist, andererseits die Retorten durch das Blei stark angegriffen werden. Die Destillation von Zink im Schachtofen leidet an dem Übelstand, daß das Zink durch den kohlensäurereichen Gasstrom zu Zinkoxyd verbrannt wird.

Der BARTLETT-Prozeß, welcher einige Jahre hindurch zu Canon City, Colorado, in Anwendung stand, bezweckt, das gesamte Blei und einen Teil des Zinkinhaltes der gemischten Sulfide zu verflüchtigen und die gebildeten Produkte, welche aus einem Gemenge von Bleisulfat und Zinkoxyd bestehen, als Farbkörper zu verwerten, während das vorhandene Kupfer und die Edelmetalle in einem Stein angesammelt werden. Einer weiteren Ausbreitung dieses Verfahrens steht der Umstand im Wege, daß der erhaltene Farbkörper nur einen beschränkten Absatz findet. Außerdem wird bei der Verflüchtigung von Blei und Zink auch ein bedeutender Teil des Silbers verflüchtigt und geht auf diese Weise verloren.

Eine andere Reihe von Prozessen beruht auf der Schmelzung der gemischten Erze im Schachtofen, um das Blei in metallischer Form zu erhalten, während das Zink in einer nachfolgenden Operation aus der Schlacke gewonnen wird. Eine derartige Behandlung von Mischerzen steht auf den Unterharzer Hütten in erfolgreichem Betriebe, die bekanntermaßen ausschließlich Erze aus dem Rammelsberger Erzlager verarbeiten. Diese Erze bilden ein Gemenge von Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende und sind mit Schwerspat und geringen Mengen sonstiger Gangart durchsetzt. Sie werden in folgende 6 Sorten eingeteilt: 1. Bleierze, 2. melierte Erze, 3., 4., 5. Kupfererze und 6. Kupferknieß. Unter letzterer Bezeichnung versteht man das mit Kupfer- und Schwefelkies imprägnierte Nebengestein. Von den genannten Erzen kommen für die Bleiverhüttung die Bleierze und melierten Erze in Betracht, welche folgende Durchschnittsanalyse aufweisen (PAPE: „Die Gewinnung des Zinkes aus den zinkhaltigen Schlacken der Unterharzer Hüttenbetriebe“, *Gl.* 1910, 237):

	<i>Cu</i> %	<i>Pb</i> %	<i>Zn</i> %	<i>Fe</i> %	<i>S</i> %	<i>Ag</i> g/t
Bleierz	0,37	9,50	21,00	4,11	14,83	160
Melierterz	4,75	8,80	22,98	11,78	24,60	180

Die Melierterze gehen (ebenso wie die Kupfererze) an die Okerhütte zu Goslar. Sie werden hier zunächst unter Gewinnung von Schwefelsäure aus den

Röstgasen geröstet. Das Röstgut wird im Schachtofen verschmolzen, wobei es Werkblei und einen Bleistein mit 30% Kupfer ergibt. Letzterer geht zur Kupferarbeit. Die Bleierze des Rammelsberger Erzlagers werden auf der Juliushütte bei Goslar und der Sophienhütte bei Langelsheim verarbeitet, wo man sie zwecks teilweiser Entzinkung und Entfernung des Schwefels sulfatisierend röstet und nach Auslaugung des Zinksulfats in Schachtföfen auf silberhaltiges Werkblei verschmilzt. Letzteres geht nach Oker und wird mit dem hier aus den Melierterzen erschmolzenen Werkblei raffiniert und entsilbert. In Oker werden jährlich 17 000 *t* melierter Erze und in Juliushütte und Sophienhütte etwa 33 000 *t* Bleierze verhüttet. Hierbei fallen an zinkhaltigen Schlacken etwa 30 000 *t* in Julius- und Sophienhütte und 12 000 *t* in Oker; außerdem lagern auf den genannten Hütten noch große Schlackenhalde aus früheren Zeiten. Die Zusammensetzung der heutigen Schlacke ist etwa folgende:

	Melierterze %	Bleierz %
<i>ZnO</i>	22,00	27,00
<i>FeO</i>	30,50	16,25
<i>BaO</i>	7,50	26,00
<i>CaO</i>	3,70	4,00
<i>Al₂O₃</i>	5,75	3,00
<i>SiO₂</i>	23,00	9,00

Diese Schlacken werden nach dem „PAPE-Verfahren“, welches ähnlich wie das WETHERILL-Verfahren auf der Erzeugung von *ZnO* direkt aus dem Erz beruht, zugute gemacht. Zu diesem Zweck wird die Schlacke zunächst im Steinbrecher bis 50 *mm* Korngröße zerkleinert, auf Kugelmöhlen vermahlen und mit Kokslösche, welche in Trockentrommeln auf 7% Feuchtigkeit getrocknet und alsdann gesiebt wurde, unter Zugabe von Pech in besonderem Mischapparat innig gemischt. Dieses Gemenge wird durch überhitzten Dampf vorgewärmt und in Pressen brikettiert. Die Schmelzung der Briketts erfolgt in Oxydöfen, die dadurch charakterisiert sind, daß sie am Boden Schlitz besitzen, durch welche die zum Betriebe erforderliche Luft eingesaugt wird und aus denen die entzinkte Schlacke abtropft. Die Oxydöfen, von denen 13 vorhanden sind, arbeiten mit einer möglichst hellen Gicht. Die Flammen schlagen zunächst in einen großen gemauerten Steinkanal, in dem sich bereits ein Teil des in den heißen Gasen enthaltenen Zinkoxyds niederschlägt. Aus dem Steinkanal werden die Gase in 12 Röhrenkessel geführt, wo sie sich abkühlen und gleichzeitig den für die Betriebsanlage nötigen Dampf erzeugen. In den Kesseln werden die Gase von 1100 auf etwa 280° abgekühlt. Sie werden alsdann in einem schmiedeeisernen Kasten gesammelt, von 4 Exhaustoren abgesaugt und in ein System schmiedeeiserner Absatzkammern gedrückt, in welchen sie sich abkühlen und bereits eine beträchtliche Menge der in ihnen enthaltenen Oxyde ablagern. Jede Kammer ist an einen schmiedeeisernen Turm angeschlossen. Aus den im Freien stehenden Türmen treten die Gase mit einer Temperatur von 150° aus. Hinter den Türmen ist noch ein System von Sekundärexhaustoren vorgesehen, welche außer den Ofengasen eine erhebliche Menge frischer Luft einsaugen, die sich mit den Ofengasen mengt und sie weiter abkühlt. Diese Exhaustoren drücken die gekühlten Ofengase, die nur noch das feinste Oxyd enthalten, in die Sackkammern hinein. Die in den Kammern angesammelten Oxyde werden entweder unmittelbar als Farbe verwendet oder auf metallisches Zink verarbeitet.

Elektrische Verhüttung von Mischerzen.

Elektrische Schmelzmethoden zur Verarbeitung komplexer Erze sind vielfach versucht, scheiterten aber bisher meist an dem Umstand, daß sich bei Ver-

flüchtigung des Zinks große Mengen von Zinkstaub bilden, durch dessen Umschmelzung der Prozeß sehr verteuert wird. Bisher ist noch für keines dieser Verfahren der Beweis der wirtschaftlichen Durchführbarkeit erbracht worden. Dasselbe läßt sich bezüglich der chemischen und elektrolytischen Behandlung komplexer Erze sagen, bezüglich deren wir auf die oben genannten Quellen verweisen.

Verwendungen des Bleis. Die bei weitem wichtigste Verwendung des Bleis ist diejenige zu Farben, insbesondere zu Bleiweiß (s. Bleifarben), einer Farbe, deren Gebrauch in der Technik außerordentlich verbreitet ist. Von den vielen vorgeschlagenen Ersatzfarben erfreuen sich nur Zinkweiß und Lithopone einer allgemeineren Anwendung, doch hat es nicht den Anschein, als ob sie geeignet seien, das Bleiweiß voll und ganz zu ersetzen, wenigstens soweit Außenanstriche in Betracht kommen. Die Hauptursache des Verfalls von Außenanstrichen scheint die schweflige Säure und die Schwefelsäure in der Luft, besonders in den Städten, zu sein. Nach den Mitteilungen von ARMSTRONG und KLEIN (*Ch. Ind. Fußnote*, September 1913) wurde festgestellt, daß in London allein nicht weniger als 150 000 t Schwefel, entsprechend 600 000 t Schwefelsäure jährlich in die Luft abgegeben werden. Nun werden Bleifarben kaum durch schweflige Säure und Schwefelsäure beeinflusst, welche, wenn sie überhaupt wirken, nur zur Umwandlung des Oxyds in ein unlösliches Sulfat dienen, während die Zinkfarben durch Sulfatisieren wasserlöslich werden. Aus diesem Grunde sind die letzteren Farben nur für Anstriche geeignet, die nicht dem Regen ausgesetzt sind. Eine weitere wichtige Verwendung findet das Blei, insbesondere in Form von Bleiblech, in solchen Fällen, wo es sich um Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und saure Dämpfe handelt, z. B. zur Auskleidung von Schwefelsäurekammern, Türmen und Laugebottichen, sowie zur Herstellung zahlreicher wichtiger Apparate für die chemische Industrie. Früher wurde das Blei auch in ausgedehnterem Maße zu Dachbedeckungen benutzt, doch ist es in dieser Beziehung vielfach durch andere Materialien verdrängt worden; ebenso ist sein Gebrauch zu Fenstereinfassungen seltener geworden. Dagegen ist eine sehr wichtige Verwendung diejenige zum Bau von Akkumulatoren und zur Bekleidung von elektrischen Kabeln, und diesen Verwendungen ist zum guten Teil die Steigerung des Konsums in den letzten Jahren zuzuschreiben. Bleiröhren werden hauptsächlich für Wasserleitungen in Wohnhäusern benutzt, auch finden sie auf chemischen Werken vielfach Verwendung. Ebenso werden zur Schrotfabrikation, unter Zusatz von Arsen, größere Mengen Blei verbraucht. Der Arsensatz hat hier den Zweck, die Härte zu steigern und daneben auch die Kügelchenbildung beim Niederfallen der flüssigen Metalltropfen zu befördern. Die Menge des zugesetzten Arsens beträgt nicht mehr als 0,35 %, bei feinerem Schrot noch weniger.

Was die sonstigen Bleilegierungen anbetrifft, so kommt in erster Linie das Hartblei in Betracht, welches bereits Bd. I, 517, beim Antimon besprochen worden ist. Ebenso ist dort auch des Zusatzes von Blei zu Weißguß gedacht worden. Ferner ist noch das Zinnblei zu erwähnen, welches im Durchschnitt etwa 52 % Blei, 33 % Zinn, 14 % Antimon und 1 % Arsen enthält. Zinn-Bleilegierungen werden als Theaterschmuck (40 % *Pb*), als Material für Bleisoldaten (mit bis 50 % *Pb*), für Orgelpfeifen (30 % *Pb*) sowie vor allem für Eßgeschirr benutzt; in letzterem Fall darf die Legierung nach dem Reichsgesetz höchstens 10 % *Pb* enthalten. Endlich sei noch die Verwendung des Bleis (in Form von Mennige) zur Glasfabrikation erwähnt. Das hierfür benutzte Material muß besonders rein von fremden Metallen sein.

Bleivergiftungen. Blei ist ein schleichendes Gift und von allen industriellen Giften die häufigste Ursache von Erkrankungen, indessen werden einzelne Personen je nach ihrer Konstitution stärker beeinflußt als andere. In allen Fällen wird durch reichlichen Alkohol- und Tabakgenuß eine Prädisposition für Bleikrankheit geschaffen, während eine kräftige Ernährung und gute häusliche Pflege — abgesehen von der Beobachtung besonderer Schutz- und Verhaltensvorschriften — die besten Vorbeugungsmittel gegen diese Krankheit sind. In erster Linie ist die Bleikrankheit darauf zurückzuführen, daß die Ausscheidung des vom Körper aufgenommenen Bleis mit der Aufnahme neuer Bleimengen nicht Schritt hält. Es ist hierbei die Beobachtung bemerkenswert, daß die beständige Zufuhr kleiner Mengen Bleis während längerer Zeiträume gefährlicher ist als die Absorption größerer Dosen in vereinzelt Fällen (Mining and Scientific Press, 6. Juli 1912). Die Bleisalze bilden mit Bestandteilen der Säfte im Organismus unlösliche oder schwerlösliche Salze, welche die mikroskopisch kleinen Kanäle verstopfen und durch Bedeckung der Zellenwände die Osmose unmöglich machen. Namentlich verbindet sich das Bleioxyd mit den Eiweiß- und Schleimabsonderungen der davon berührten Häute, vermindert die Absonderungen, wirkt austrocknend und geht auch teilweise ins Blut über.

Die ersten äußerlichen Symptome der Bleikrankheit sind ein schiefergrauer Saum am Zahnfleisch, der sog. Bleisaum, sowie Stuhlverstopfungen und Appetitlosigkeit. Bei sehr vorgeschrittenen Fällen werden Gehirn, Rückenmark und das ganze Nervensystem ergriffen und schließlich der Tod herbeigeführt. Harnuntersuchungen auf Eiweiß und die mikroskopische Durchmusterung von Blutpräparaten werden als wichtiges Mittel zur frühzeitigen Erkennung von Bleivergiftungen empfohlen, weil diese bereits ein deutliches Krankheitsbild zu einer Zeit ergeben sollen, wo andere deutliche Krankheitserscheinungen noch nicht vorliegen (Vierteljahrschr. f. ger. Med. u. öff. San.-Wesen. 3. Folge, XL, III, I. Suppl.-H.).

Unzweifelhaft hat die Entwicklung der modernen Bleihüttentechnik zur Verminderung der Bleikrankheiten beigetragen. Insbesondere sind durch Einführung der mechanischen Röstöfen und der Konverter die Gefahren der Röstarbeit auf ein Minimum reduziert. Die gesundheitsgefährlichste Arbeit in dieser Beziehung ist noch das Zerschlagen des gerösteten und agglomerierten Materials, welches in einzelnen Hütten auch maschinell besorgt wird. Noch wirksamer in hygienischer Hinsicht sind die DWIGHT-LLOYD- und SCHLIPPENBACH-Herde, weil diese Apparate das Röstgut selbsttätig in kleinen Klumpen austragen, so daß der durch Staubbildung und Bleibesmutzung gesundheitsgefährliche Handbetrieb wegfällt.

Bei der Schachtofenarbeit sind durch Einführung von Gichtverschlüssen und der mechanischen Begichtung die schlimmsten Gefahren der Bleivergiftung durch die Gichtgase beseitigt. Auch die Anordnung von Rauchmänteln zur Abführung der Bleidämpfe am Bleistich und Schlackenauslauf hat sich wirksam erwiesen.

Es ist daher sehr natürlich, daß bei modern eingerichteten Bleihütten, auf welchen neben den erwähnten technischen Verbesserungen noch besondere hygienische Einrichtungen in bezug auf Bäder, Wasch- und Speiseraum sowie auch auf ärztliche Kontrolle bestehen, eine wesentliche Verminderung der Bleiintoxikationen trotz starker Produktionsvermehrung zu verzeichnen ist; auch ist anzunehmen, daß bei weiterer Generalisierung dieser Einrichtungen und strenger Beobachtung der gesundheitlichen Vorschriften noch weitere Fortschritte gemacht werden, welche dazu beitragen, diesen wichtigen Gewerbebezweig seines gesundheitsschädlichen Charakters mehr und mehr zu entkleiden.

Produktionsland	Rohblei in metrischen Tonnen											
	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912		
Spanien ¹	164 300	177 800	180 700	180 900	185 900	183 300	184 000	191 900	175 100	186 700		
Deutschland	145 300	137 600	152 600	150 700	142 300	164 100	167 900	159 900	161 300	165 000		
Frankreich	23 300	18 800	24 100	25 600	24 800	26 100	26 900	20 200	23 600	*33 000		
Großbritannien	31 300	24 400	23 300	24 000	27 500	29 700	28 200	29 600	26 000	29 000		
Belgien	20 300	23 500	21 900	23 800	27 500	35 700	40 300	40 700	44 300	57 100		
Italien	22 100	23 500	19 100	21 300	23 000	26 000	22 100	14 500	16 700	20 500		
Österreich-Ungarn	12 400	13 100	13 500	16 400	15 000	14 600	14 000	17 500	19 600	21 400		
Griechenland	16 100	15 200	13 700	12 100	13 800	16 000	15 300	16 800	14 300	14 500		
Schweden und Norwegen	700	600	600	800	800	300	200	400	1 100	1 300		
Rußland	*300	*300	*300	*300	*100	*100	800	1 200	1 000	*1 000		
Serbien	—	—	—	—	—	1 500	1 400	—	—	—		
Türkei (asiat.)	7 600	10 700	10 400	9 600	10 400	11 800	12 100	12 700	12 400	12 500		
Europa ² insgesamt	443 700	445 500	461 200	465 500	471 100	509 200	513 200	505 400	495 400	542 000		
Vereinigte Staaten	310 500	302 300	297 100	343 700	359 400	292 300	349 200	369 400	377 900	368 700		
Mexiko	48 500	83 900	*75 000	*54 000	*72 000	*110 000	118 000	120 700	124 600	*120 000		
Canada	8 200	17 200	25 700	24 800	12 100	17 100	20 800	15 000	10 700	16 300		
Nordamerika insgesamt	367 200	403 400	397 800	422 500	443 500	419 400	488 000	505 100	513 200	523 000		
Japan	1 700	1 800	2 300	2 800	3 000	2 900	3 400	3 500	4 200	*4 500		
Australien	89 600	119 400	107 000	93 000	97 000	119 000	77 200	98 800	99 600	107 400		
Übrige Länder	700	300	200	200	800	500	5 800	15 700	20 500	12 200		
Weltproduktion	902 900	970 400	968 500	984 000	1 015 400	1 051 000	1 087 600	1 128 500	1 132 900	1 189 000		
Durchschnittspreis von fremdem Blei in London £	11. 11. 7	11. 19. 8	13. 14. 5	17. 7. —	19. 1. 10	13. 10. 5	13. 1. 8	12. 19. —	13. 19. 2 1/2	17. 15. 10 1/2		
Wert der Produktion in 1000 M.	210 200	233 800	267 200	337 000	389 800	285 800	286 100	293 900	318 000	425 400		

Die mit einem * bezeichneten Zahlen beruhen auf Schätzungen.

¹ Ausfuhr.
² Einschl. Asiatische Türkei.

Statistisches. Wie aus Tabelle I hervorgeht, stehen die Vereinigten Staaten an der Spitze der bleiproduzierenden Länder, und innerhalb der Vereinigten Staaten ist es der Staat Missouri, der mit einer Beteiligung von rund 40 % der Jahresproduktion (im Jahre 1912) die führende Stellung einnimmt. Im Staate Idaho, der mit etwa 30 % an der amerikanischen Erzeugung beteiligt ist, wird das meiste Blei im Coeur d'Alène-Distrikt erzeugt, dessen größter Produzent, die FEDERAL LEAD CO., zugleich die größte Bleierzeugung der Vereinigten Staaten aufweist. An die genannten Staaten schließen sich Utah mit etwa 14 % und Colorado mit etwa 8 % der amerikanischen Bleierzeugung an. In den amerikanischen Statistiken (INGALLS, S. 3) unterscheidet man entsilbertes Blei, Weichblei und Antimon- oder Hartblei. Die Unterscheidung zwischen entsilbertem Blei und „Weichblei“ ist ziemlich unlogisch, da entsilbertes Blei natürlich auch weich ist. Doch bezieht man in diesem Fall den Ausdruck „Weichblei“ auf dasjenige Blei, welches man aus silberarmen Missourierzen direkt, d. h. ohne Entsilberung darstellt. Das entsilberte Blei wird in „corroding lead“, das reinste Produkt, und gewöhnliches entsilbertes Blei eingeteilt. Bei dem sog. „Weichblei“ unterscheidet man gewöhnliches und chemisch-hartes Blei. Letzteres enthält kleine Mengen von Kupfer und Antimon, welche, ohne eine wirkliche Härtung des Bleis zu verursachen, seine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren vermehren und es daher für die Fabrikation von Blechen für Schwefelsäurekammern und ähnliche Verwendungen besonders geeignet machen. Indessen ist die Erzeugung von chemisch-hartem Blei mehr eine Zufallssache, welche von den Gehalten der genannten Metalle im Erz abhängt. „Corroding lead“ ist — wie erwähnt — die reinste Bleisorte, die vorwiegend für die Bleiweißfabrikation verwendet wird. Die amerikanischen Bleihändler zahlen daher in der Regel für sie einen Überpreis von etwa 10 Cents pro 100 Pfund. Die Produktion von Rohblei in den Vereinigten Staaten wird zum allergrößten Teil aus eigenen Erzen erzeugt. Die Einfuhr von ausländischen Erzen betrug im Jahre 1912 nur 10 000 t. Dagegen wird eine beträchtliche Menge ausländisches Silberblei auf amerikanischen Hütten (im Jahre 1912 = 69 700 t) entsilbert, welcher Einfuhr eine Ausfuhr von Blei in annähernd derselben Höhe (59 900 t) gegenübersteht.

Den zweiten Platz in der Reihe der bleierzeugenden Länder nimmt Spanien ein, wo, wie früher erwähnt, besonders im Carolina-Distrikt ein blühender Bergbau umgeht. Da ein starker Ausfuhrzoll auf Erz liegt, wird fast die gesamte spanische Erzproduktion im Lande selbst verhüttet, während ein Teil des Werkbleis trotz des auch auf diesem lastenden hohen Zolls nach anderen Ländern, insbesondere Belgien und England, ausgeführt wird. Im Süden von Spanien gibt es sieben bedeutende Bleiwerke, von denen 3 im Linaresdistrikt, 1 bei Penaroya, 2 im Cartagenadistrikt und 1 bei Mazarron liegen. Im Jahre 1912 hat die Gesellschaft von Penaroya 2 andere bekannte Bleiproduzenten, die „ESCOMBRERA-BLEIBERGGESELLSCHAFT“ und das Haus „FIGUEROA“ aufgekauft und ist jetzt einer der führenden Bleikonzerne Europas. Eine starke Belastung des spanischen Bergbaus bildet neben dem Sprengstoffmangel die Bruttobesteuerung der Grubenförderung mit 3 %.

Es sei übrigens bemerkt, daß es eine zuverlässige amtliche Statistik der spanischen Bleiproduktion nicht gibt und daß die in der anliegenden Tabelle für Spanien angegebene Zahl nur die Ausfuhr von Rohblei und Bleiwaren nach der amtlichen spanischen Handelsstatistik angibt. Die Produktion ist um die in Spanien selbst verbrauchten Mengen größer als die Ausfuhr. Nach der Schätzung der METALLGESELLSCHAFT dürften sie in den letzten Jahren nicht mehr als 10–12 000 t betragen haben. ✓

Deutschland, das dritte in der Reihe der bleiproduzierenden Länder, verarbeitet zum großen Teil eigene Erze aus der Rhein- und Lahngegend, der Umgebung von Stolberg und aus Oberschlesien. Die Hütten liegen meist in den Erzgebieten selber, besonders in der Rheinprovinz, welche etwa $\frac{3}{5}$ der deutschen Gesamtförderung liefert. Außer der eigenen Förderung verarbeiten die deutschen Hütten noch einen bedeutenden Prozentsatz ausländischer Erze, deren Einfuhr im Jahre 1911 (mit 143 598 t) die eigene Erzförderung (in Höhe von 140 154 t) übertrifft. Daß die Bleiproduktion der alten Gebiete am Harz und in Freiberg stark zurückgegangen ist, wurde schon früher erwähnt. Der staatliche Bergbau in Freiberg ist mit Ende des Jahres 1913 definitiv eingestellt. Trotz der starken Einfuhr ausländischer Bleierze sind die deutschen Hütten nicht in der Lage, den einheimischen Bleikonsum zu befriedigen. Der Überschuß der Einfuhr über die Ausfuhr betrug im Jahre 1912 noch 55 471 t. Der Konsum wird in den statistischen Mitteilungen auf 220 500 t geschätzt.

Auf Deutschland folgen in der Reihe der bleiproduzierenden Länder Mexiko und Australien. In Mexiko sind die hauptsächlichsten Produktionszentren gegenwärtig Mapimi, Santa Eulalia und Sierra Mójada. Das in Mexiko produzierte Blei wird zum allergrößten Teil ins Ausland, u. zw. nach den Vereinigten Staaten, England, Belgien und Deutschland ausgeführt. Die in der genannten Tabelle angeführten Zahlen entsprechen mehr oder weniger der Ausfuhr, enthalten demnach nicht den wahrscheinlich ziemlich unbedeutenden Eigenverbrauch des Landes.

Die offiziellen australischen Statistiken sind etwas schwierig auszulegen, insbesondere, da die in einem Staat geförderten Erze größtenteils in einem anderen Staate verschmolzen, die erzeugten Werkbleie (gleichzeitig mit großen Mengen Konzentrat) nach dem Ausland ausgeführt werden. Indessen stammt, wie bereits früher erwähnt, die Hauptmenge der australischen Bleierzeugung aus den Broken Hill-Gruben. Der Export von Blei betrug im Jahre 1912 91 100 t, während die im Inland verbrauchten Bleimengen auf 10 100 t geschätzt werden.

In ziemlich weitem Abstand folgen auf die letztgenannten Länder Belgien, Frankreich und Großbritannien.

Belgien stellt seine Bleiproduktion zum Teil aus importierten Erzen (aus Australien, Tunis, Spanien u. a.) und zum Teil aus gewaschenen Muffelrückständen (Bleiaschen) der Zinkhütten dar. Die folgenden Zahlen (PROST, Cours de Métallurgie, S. 163) zeigen die wichtige Rolle, welche diese Bleiaschen in der belgischen Bleiindustrie spielen:

	1908	1909
Verschmolzene Erze	45 090 t	51 545 t
desgl. Bleiaschen	76 390 „	90 445 „

Außerdem werden bedeutende Mengen Werkblei nach Belgien eingeführt, die auf dortigen Hütten entsilbert werden.

Das in England hergestellte Blei wird zum Teil aus einheimischen, zum Teil aus importierten Erzen (insbesondere australischen Konzentraten) hergestellt. Doch ist die gesamte, in England selbst erzeugte Bleimenge unbedeutend gegenüber der gewaltigen Bleieinfuhr. So betrug im Jahre 1912 die Einfuhr von Roh- und Walzblei 208 661 t gegenüber nur 29 000 t im Inlande erzeugten Bleis. Bringt man von der Summe der letztgenannten Zahlen die Ausfuhr von englischem und fremdem Blei in Abzug, so ergibt sich der englische Eigenverbrauch an Blei zu 196 100 t.

Ähnlich wie England führt auch Frankreich bedeutende Bleimengen ein, da die französische Produktion nicht $\frac{1}{3}$ des Eigenverbrauchs deckt. Die bedeutendste französische Bleihütte ist diejenige von Pontgibaud.

Der größte Teil der italienischen Bleierzförderung stammt aus dem Iglesias-distrikt auf Sardinien. Die Erze werden zum kleineren Teil auf der Hütte in Monteponi, zum größeren Teil in der bekannten Hütte zu Pertusola verarbeitet, welche letztere auch tunesische Erze verschmilzt.

Österreich-Ungarn besitzt Hüttenwerke zu Příbram in Böhmen, Raibl in Kärnten, Schemnitz und Fiume in Ungarn und Trzebinia in Galizien. $\frac{2}{3}$ des österreichischen Verbrauches werden durch die eigene Produktion gedeckt.

Auf der Balkan-Halbinsel sind schließlich noch Griechenland und die Türkei zu erwähnen. In Griechenland liegen die schon öfters erwähnten Werke von Laurium, die aus lokalen Erzen Rohblei herstellen, welche letzteres zum größten Teil zur Ausfuhr gelangt. Die einzige Hütte in der Türkei findet sich zu Balia in Kleinasien, welche lokale Erze verschmilzt und ihre Produktion nach Europa exportiert.

Verkaufsformeln für Bleierze: (*Z. angew. Ch.* 1910, 483). Eine der gebräuchlichsten Formeln für den Bleiverkauf ist:

$$V = \frac{P \times T}{100} + \frac{p \times t}{1000} - X$$

worin bedeuten

- V den Erzpreis für 100 *kg* Trockengewicht,
- P Metallpreis im Mittel für 100 *kg*,
- T Prozentgehalt des Erzes an Blei, auf trockenem Wege bestimmt,
- p Mittelpreis für 1 *kg* Silber,
- t Silbergehalt in *g*,
- X Hüttenkostenabzug.

Der Hüttenkostenabzug schwankt je nach Qualität und Gehalt des Erzes sowie auch nach der jeweiligen industriellen Konjunktur. So dürfte z. B. der von RZEHULKA in der genannten Quelle erwähnte Abzug von M. 3,2–3,8 pro 100 *kg* trocknes Erz loco Hütte nach Ansicht des Verfassers für normale Zeiten reichlich niedrig bemessen sein, eher dürfte die von PROST in seinem öfters zitierten Werk angeführte Zahl von 50–65 Fr. pro Tonne zurzeit der Wirklichkeit entsprechen. Wenn die Erze schädliche Verunreinigungen, insbesondere größere Gehalte an Zink und Arsen enthalten, so ist es üblich, dafür besondere Strafen zu vereinbaren. Das Silber wird meistens voll bezahlt.

Bleipreise von englischem und ausländischem Blei finden sich in den Tabellen II und III, welche gleichfalls den statistischen Mitteilungen der METALLGESELLSCHAFT, METALLBANK und METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT entnommen sind.

II. Englisches Blei in London.
Jahresdurchschnittspreise in £ per long ton (1016 *kg*).

Jahr	£	Jahr	£	Jahr	£	Jahr	£
1775	13. 1. 3	1812	23. 2. 6	1856	24. —. —	1886	13. 4. 5
1776	12. 17. 6	1813	25. 15. —	1857	23. 17. 6	1887	12. 17. 1
1777	12. 17. 6	1814	26. 15. —	1858	21. 10. —	1888	13. 18. 3
1778	12. 7. 6	1816	16. 5. —	1860	22. 6. 3	1889	13. —. 11
1779	11. 10. —	1818	27. 8. 9	1862	20. 17. 6	1890	13. 7. 10
1780	11. 2. 6	1820	21. 10. —	1863	20. 17. 6	1891	12. 8. 8
1781	14. 15. —	1821	22. 10. —	1864	21. 15. —	1892	10. 14. 10
1782	16. 17. 6	1823	22. 5. —	1865	20. 2. 6	1893	9. 18. 6
1783	16. 2. 6	1824	21. —. —	1866	20. 12. 6	1894	9. 11. 6
1784	16. 2. 6	1825	25. 5. —	1867	19. 11. —	1895	10. 12. 5
1785	15. 2. 6	1826	19. —. —	1868	19. 6. —	1896	11. 5. 11
1788	21. 10. —	1828	15. 15. —	1869	19. 1. 6	1897	12. 8. 4
1790	16. 2. 6	1830	12. 2. 6	1870	18. 13. —	1898	13. 1. 10
1792	19. 8. 9	1832	11. 12. 6	1871	18. 2. 6	1899	15. 1. 5
1793	19. 2. 6	1835	17. —. —	1872	20. 3. —	1900	17. 3. 7
1794	14. 10. —	1836	25. 2. 6	1873	23. 2. 6	1901	12. 14. 1
1796	18. 8. 9	1837	21. 15. —	1874	22. —. —	1902	11. 5. 3
1798	15. 10. —	1840	18. 2. 6	1875	22. 10. —	1903	11. 14. 9
1799	17. 17. 6	1841	20. 2. 6	1876	21. 13. —	1904	12. 2. 10
1800	21. —. —	1844	16. 18. 9	1877	20. 11. 3	1905	13. 17. 7
1801	24. —. —	1846	18. 18. 9	1878	16. 14. —	1906	18. 4. 1
1803	27. 15. —	1849	15. 18. 9	1879	14. 5. —	1907	19. 12. 5
1804	28. —. —	1850	17. 10. —	1880	16. 6. 3	1908	13. 14. 9
1805	27. 12. 6	1851	17. 2. 6	1881	14. 19. 3	1909	13. 5. $\frac{1}{2}$
1806	35. 15. —	1852	17. 17. 6	1882	14. 7. 4	1910	13. 3. —
1807	30. 2. 6	1853	23. 7. 6	1883	12. 18. —	1911	14. 3. $9\frac{1}{2}$
1808	30. —. —	1854	23. 13. 9	1884	11. 2. 6	1912	18. 4. 3
1809	31. 3. 9	1855	23. 1. 3	1885	11. 9. 11		

Fremdes Blei in London.

Monats- und Jahresdurchschnittspreise in £ per long ton (1016 kg).

Monat	1892 £	1893 £	1894 £	1895 £	1896 £	1897 £	1898 £	1899 £	1900 £	1901 £
Januar	11. 0. 3.92	9.16. 1.5	9. 7. 6.85	9.12.11 11	11. 3. 1	11.14. 4	12.10. 2	13. 7. 6	16. 5.11	15.18. 6
Februar	10.13.10.87	9.11. 1.5	9. 5. 7.87	9.10. 9.37	11. 7. 1	11.14. 2	12. 7. 3	14. 7. –	16.10.10	14.13. 4
März	10.17. 4.7	9.15. 7.83	9. 4.11.28	9.14.10.63	11. 2. 6	11.11. 3	12.13. –	14. 3. –	16.12. 3	13. 7. 7
April	10.12.11.6	9.14. 7.87	9. 3. 9.37	9.19. 7.65	10.19. 4	11.15. 9	13. 1. 3	14. 7. 6	16.14. 8	12. 8. 5
Mai	10.11. 0.5	9.11. 6.75	9. 1.10.16	10. 2. 2.41	11. 1. 3	11.16. 9	13.14. –	14. 2.11	16.18. –	12. 5. 6
Juni	10.12. 5.6	9. 6.10.5	9. 2. 4.63	10. 6. 5.62	11. –. 1	11.18. 3	13. 8. 9	14. 5. 8	17. 4. 6	12. 6.10
Juli	10. 9. 8.6	9.19. 0.87	9. 9. 4.50	10.12. 3.95	11. –. 5	12. 5. –	12.19. –	14. 7. 9	17.10. 8	12. 3. –
August	10. 6. 1.2	9.19. 8.25	9.16. 1.97	10.18. 5.59	10.16.11	12.13. 7	12.16. –	14.14. 8	17.12. 8	11.13.10
September	10. 3. 5.2	9.15. 8.86	9.17. 8.85	10.18. 4.50	11. 3. 2	13.13. –	12.16. –	15. 5. 4	17.13. 4	11.19. 1
Oktober	10. 7. 9.9	9.11.10.85	9.17. 4.29	11. 4. 6.73	11. 3. 2	13.11. 6	13. 1. –	16. 3. 7	17.11.11	11.12. –
November	10. 2. 3.9	9.14. 5.18	9.15. 5.11	11. 9. 1.43	11. 9.10	13. 2. –	13. 8. 3	17. 1.11	17. 4. 7	11. 5. 4
Dezember	9.18. 8.3	9.10. 0.37	9.11. 7.16	11. 8.10.25	11.10. 6	12.12. –	13. 2. –	16.17. 8	16. 4. 8	10.10. 8
Jahres- durchschnitt	10, 9. 7.	9.13.10	9. 9. 5	10. 9.10.	11. 5.11	12. 7. 4	12.19. 8	14.18. 8	16 19. 9	12.10. 5

Monat	1902 £	1903 £	1904 £	1905 £	1906 £	1907 £	1908 £	1909 £	1910 £	1911 £	1912 £
Januar	10.11. 4	11. 6. 1	11.11. 2	12.17. 6	16.17. 6	19 16. 8	14.10. 6	13. 3. 6	13.13.11	13. –. 8	15.11. 3
Februar	11.12. 4	11.14. 2	11.11.10	12. 9. 3	16. 0. 4	19.11. 6	14. 5. 6	13. 5. 5	13. 7. 2 ¹ / ₂	13. 1.11	15.13. 9
März	11.10. 2	13. 4. 6	12. –. 9	12. 5.11	15.17. 9	19.14. 7	14. 1. 4	13. 8. 8 ¹ / ₂	13. 2. 9	13. 2.10 ¹ / ₂	15 19. 8
April	11.11.11	12. 8. 1	12. 5. 1	12.13. 2	15.16. 6	19.16. 4	13.13.10	13. 7. –	12.13. 9	12.18. 5	16. 6. 6 ¹ / ₂
Mai	11.12. –	11.16. –	11.15.11	12.15. 3	16.13. 6	19.17. 7	13. 2. 7	13. 5. 3	12.11. 8	12.19. 2	16.10. 2
Juni	11. 5. 5	11. 8. 9	11.10. 5	13. –. –	16.15. 6	20. 6. –	12.15. 7	13. 2. 4	12.13. 9	13. 5. 4 ¹ / ₂	17.11. 8
Juli	11. 4. 8	11. 7. 8	11.13. 4	13.12. 2	16.11. 7	20. 8. 2	12.19. 6	12.13. 3	12.11. 8	13.10 11	18. 8. 9
August	11. 2. 5	11. 2.11	11.14. 9	13.19. 2	17. 1. 3	19. 5. 3	13. 9.10 ¹ / ₂	12 10. 6	12.10. 9 ¹ / ₂	14. 1. 4	19. 5. 8
September	10.17.10	11. 3. 4	11.15. 9	13.19. –	18. 4. 4	19.17. 6	13. 3. 6	12.15. 3	12.12. 6	14.15. 1	21. 8.11 ¹ / ₂
Oktober	10.14.11	11. 2. 2	12. 3. 9	14.13. 7	19. 7. 9	18.13. –	13. 7. 3	13. 4. 4	13. 2. –	15. 6. 1	20. 7.11 ¹ / ₂
November	10.14. 4	11. 2. 2	12.17.10	15. 6. 9	19. 5. 6	17. 4.11	13.12. 2	13. 1. 4 ¹ / ₂	13. 4. 6	15 15. 5	18. 4. 7
Dezember	10.15. 1	11. 3. 7	12 15. 6	17. 1. –	19.12. 6	14. 9. 4	13. 3. 6	13. 2.11 ¹ / ₂	13. 3. 9	15.13. 4	18. 1. 6
Jahres- durchschnitt	11. 5. 3	11.11. 7	11.19. 8	13.14. 5	17. 7. –	19. 1.10	13.10. 5	13. 1. 8	12.19. –	13.19. 2 ¹ / ₂	17.15.10 ¹ / ₂

Literatur: ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie, III. 2., Leipzig 1909. – R. BECK, Lehre von den Erzlagernstätten, Berlin 1909. – A. G. BETTS, Bleiraffination durch Elektrolyse, deutsch von V. ENGELHARDT, Halle 1911. – H. F. COLLINS, The Metallurgy of Lead, London 1910. – L. GUILLET, Progrès des Métallurgies autre que la Sidérurgie, Paris 1912. – H. O. HOFMAN, The Metallurgy of Lead, New York and London 1904. – W. R. INGALLS, Lead Smelting and Refining, New York and London 1904. – B. KERL, Metallurgische Probierkunst, Leipzig 1882. – A. LEDEBUR, Lehrbuch der Mechanisch-Metallurgischen Technologie, Braunschweig 1897. – B. NEUMANN, Die Metalle, Halle a. S. 1904. – H. NISSENSON und W. POHL, Laboratoriumsbuch für Metallhüttenchemiker, Halle a. S. 1907. – W. OSTWALD, Grundlinien der anorganischen Chemie, Dresden 1912. – E. PROST, Cours de Métallurgie des métaux autres que le fer, Paris und Lüttich 1912. – C. SCHIFFNER, Einführung in die Probierkunde, Halle a. S. 1912. – K. SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde, Berlin 1904. – C. STÖLZEL, Die Metallurgie, Braunschweig 1863–86. – F. P. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Leipzig und Wien 1913.

E. Bahlsten.

Bleiantimonlegierungen, s. a. Lettermetall, Klischiermetall, Lagermetall, werden verwendet:

1. Zur Herstellung von Buchdruckerlettern, jedoch heute nur noch zur Herstellung des Blindmaterials. Zusammensetzung: 92–75 % Blei, 8–25 % Antimon.
2. Zur Herstellung von Notendruckplatten: 60 % Blei, 40 % Antimon.
3. Zur Herstellung gewisser Teile von Musikinstrumenten: 67 % Blei, 33 % Antimon.
4. Zur Herstellung von kompliziert geformten Akkumulatorenplatten: 92–95 % Blei, 8–5 % Antimon.
5. Als Lagermetall für langsam laufende Wellen: 84 % Blei, 16 % Antimon, und einige andere antimonärmere Typen.

Oberhoffer.

Bleicherde ist ein Aluminiummagnesiumsilicat s. Silicate, über die Verwendung s. Fette und Öle.

Bleicherei. Unter Bleichen versteht man die Beseitigung färbender Stoffe aus Natur- oder Kunstprodukten meist vegetabilischen oder animalischen Ursprungs. Sieht man von einzelnen Sonderfällen ab, in denen der die Färbung bedingende Stoff z. B. infolge seiner Unlöslichkeit durch Filtrieren oder z. B. aus seiner Lösung in Ölen durch Ausschütteln mit wässrigen Lösungen von Chemikalien direkt beseitigt werden kann, so sind es meist die Methoden einer Oxydation oder Reduktion, durch welche die färbenden Verunreinigungen in farblose Verbindungen übergeführt werden, die ihrerseits unschädlich sind oder sich leichter entfernen lassen. Während diese Verfahren namentlich für die Verarbeitung der Faserstoffe von größter Wichtigkeit geworden sind, werden zur Entfärbung von Flüssigkeiten oder Lösungen vielfach auch die als Adsorption bezeichneten, an der Berührungsstelle zwischen festen, porösen Körpern und Flüssigkeiten sich abspielenden Vorgänge ausgenutzt.

Baumwollene und leinene Stoffe wurden früher ausschließlich durch Einwirkung von Luft und Licht entfärbt („Naturbleiche“). Man kann annehmen, daß man dieses Verfahren anwandte, seit man überhaupt Faserstoffe zu Bekleidungszwecken gebrauchte. Denn die Tatsache, daß erstere allmählich ihre ursprüngliche Farbe durch atmosphärische Einflüsse verlieren, mußte sich jedem Beobachter aufdrängen. Die ältesten Berichte erwähnen das Bleichen ohne detaillierte Angaben. Sie sagen nur, daß man den Stoff durch abwechselndes Kochen, Waschen und Ausbreiten auf Rasenplätzen aufhellte. Der Ursprung dieser „Rasenbleiche“ läßt sich also nicht nachweisen. Sie war bis zu Ende des vorletzten Jahrhunderts allein in Gebrauch und wird noch in der Gegenwart ausgeübt. Zunächst weichte man die Stoffe 4 Tage lang in siedendem Wasser oder 2 Tage lang in schwacher Lauge, die man durch Ausziehen von Holzasche mit Wasser gewann (Bäuchen). Dann folgte die Rasenbleiche, die 4 Wochen lang dauerte. Darauf wurde das Zeug mit schwächerer Lauge gebäucht, gewaschen, wieder ausgelegt und diese Operationen noch 4–5mal wiederholt, indem man stets verdünntere Lauge benutzte. Schließlich wurde das Gewebe mit Säure behandelt, d. h. mehrere Wochen lang in saure Milch gelegt. Auch dieses Verfahren wurde 3–4mal wiederholt. Man kann es durch Verwendung von verdünnter Schwefelsäure außerordentlich abkürzen. Doch kostete diese, von HOPE in England eingeführt, 1746 noch $1\frac{1}{2}$ –2 Schilling p. Pfd. Die Bleichdauer variierte je nach der Qualität der Stoffe. Leinen wurde selten in kürzerer Zeit als in 6 Monaten fertig, Baumwolle in $1\frac{1}{2}$ –3 Monaten. Später nahm man die bleichende Wirkung der schwefligen Säure zu Hilfe; doch waren auch dann noch große Rasenflächen und so viel Zeit und Arbeit erforderlich, daß noch im Anfang des vorigen Jahrhunderts die Kosten des Bleichprozesses größer waren als jetzt die Herstellung des ganzen Gewebes. Es war deshalb ein gewaltiger Fortschritt, als BERTHOLLET 1784 die bleichende Wirkung des Chlors entdeckte. Von diesem Zeitpunkt datiert die eigentliche „Kunstbleiche“ (cf. PERSOZ, *Traité de l'Impression des Tissus* Bd. II, 67, Paris 1846). Man erkannte, daß man mit Hilfe des Chlors in ebenso viel Stunden dasselbe erreichte wie mit der Rasenbleiche in Wochen. Die alkalisch abgekochten Gewebe wurden in geschlossenen Kammern mit gasförmigem Chlor behandelt. Doch war das Arbeiten mit diesem immer noch so unbequem, daß das Verfahren keinen Eingang fand. Da erkannte BERTHOLLET 1785, daß man das Gas, welches er noch als eine Verbindung von Salzsäure mit Sauerstoff auffaßte, durch Kalilauge absorbieren lassen kann, ohne seine Bleichkraft zu schädigen („Eau de Javelle“). Er teilte seine Entdeckung JAMES WATT mit, der damals in Paris war. Dieser brachte die Nachricht nach Glasgow, wo TENNANT 1798 ein Patent zur Herstellung von Chlorkalk nahm. Dieses wurde 1801 für ungültig erklärt, weil kurz nach BERTHOLLETS

Entdeckung verschiedene Bleicher und Drucker in Lancashire Kalkwasser statt Kalilauge zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten benutzt hatten. Der Chlorkalk verdrängte das Eau de Javelle; doch fand er erst gegen 1830 allgemeine Anwendung, nachdem TENNANT 1799 gelehrt hatte, ihn in fester Form durch Überleiten von Chlor über gelöschten Kalk zu gewinnen. Durch unvorsichtige Anwendung geriet er zunächst in Mißkredit; und erst in neuerer Zeit gelang es, verhängnisvolle Fehler in seinem Gebrauch zu vermeiden und schädigende Wirkungen auszuschalten. An Stelle des Chlorkalks wird auch sog. Chlorsoda („Eau de Labarraque“) benutzt, die man aus ihm durch Einwirkung von Soda oder durch Einleiten von Chlor in Natronlauge oder Soda oder schließlich auch durch Elektrolyse von Kochsalzlösung herstellen kann. Die Irische Methode des Bleichens der Leinwand ist eine Kombination von Rasen- und Chlorbleiche, die zuerst von HEEREN beschrieben wurde (KARMARSCH und HEEREN, Techn. Wörterbuch 1. Auflage I, 272). Durch Behandlung von Magnesia, Zinkoxyd und Tonerde (nach WILSEN) mit Chlor erhält man gleichfalls Bleichflüssigkeiten.

SCHÖNBEIN entdeckte 1840 die bleichende Wirkung des Ozons. Dieses besitzt das Vermögen, Pflanzenstoffe zu bleichen, in höherem Grade als Chlor und Brom und kann deshalb als Entfärbungsmittel Verwendung finden (A. HOUZEAU, *C. r.* **75**, 349 [1872]; BOILLOT, *C. r.* **80**, 1167 [1875]). Nach HOUZEAU ist seine bleichende Kraft ca. 40mal größer als die des Chlors.

Kaliumpermanganat wurde von TESSIÉ DU MOTAY, MARÉCHAL und ROUSSEAU (*J. d. chem. Techn.* **1866**, 600; **1867**, 652; *Dtsche. Ind. Ztg.* **1866**, 355; *Dingler* **184**, 526) als Bleichmittel für alle Gespinnstfasern sowohl vegetabilischen wie animalischen Ursprungs zuerst angewandt und später von PABETZ (*J. d. chem. Techn.* **1870**, 646; *Dingler* **195**, 554 [1870]) empfohlen.

In neuerer Zeit werden Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Persalze wie Natriumpersulfat und Natriumperborat in größtem Umfang zu Bleichzwecken gebraucht.

Während die bis jetzt erwähnten Substanzen als oxydierende Bleichmittel anzusehen sind, bildet die schweflige Säure mit zahlreichen Abkömmlingen eine Gruppe reduzierender Bleichmittel.

Die schweflige Säure selbst vermag viele organische Farbstoffe in farblose Verbindungen überzuführen, bleibt aber häufig (wie z. B. auf Chlorophyll) ohne jede Einwirkung; in anderen Fällen wirkt sie nur farbenändernd. Mitunter wird der Farbstoff durch ihren Einfluß völlig zerstört; häufiger entstehen farblose Additionsverbindungen, welche durch Erwärmen, Trocknen oder verdünnte Säuren den Farbstoff regenerieren. Als Bleichmittel kommt sie namentlich für Wolle, Seide, Federn, Badeschwämme, Strohgeflecht in Betracht.

Unter ihren Derivaten äußern insbesondere die schon von Ch. Fr. SCHÖNBEIN 1852 entdeckten Hydrosulfite sowie die der neuesten Zeit angehörenden Sulfoxylate eine wesentlich stärkere Reduktionskraft. Ihre wichtigste Bedeutung haben diese Verbindungen indessen in der Färberei und im Zeugdruck erhalten. Hier dienen sie einerseits dazu, Farbstoffe z. B. in der Küpenfärberei zum Zweck des Auffärbens in Lösung zu bringen, andererseits werden sie als örtliche Bleichmittel (sog. Ätzen) benutzt, um hierdurch auf gefärbten Stoffen Muster zu erzeugen.

Neben diesen chemisch wirkenden Bleichmitteln kommen endlich zur Entfärbung noch solche Mittel in Betracht, welche (wie z. B. die Holzkohle, Tierkohle, Fullererde) nur durch Oberflächenwirkung (Adsorption) die färbenden Bestandteile aufnehmen und festhalten.

Für die Bleicherei ist es außerordentlich wichtig, daß der Bleichprozeß so geleitet wird, daß äußerlich jede Beschädigung oder chemische Veränderung der Substanz, aus welcher der zu bleichende Stoff (tierische oder pflanzliche Fasern, Haare, Federn etc.) besteht, vermieden wird, und andererseits ist es unbedingt notwendig, daß die Bleichmittel oder die während des Bleichprozesses aus ihnen entstehenden Produkte aus den gebleichten Stoffen vollständig entfernt werden. Des ferneren muß die Bleiche, besonders wenn es sich um das Bleichen von Gewebefasern handelt, eine vollständige sein, jedoch darf der Bleichprozeß nicht zu weit getrieben werden, weil sonst die Faser selbst chemisch angegriffen und in ihrer Festigkeit geschädigt wird.

Bevor man die zu bleichenden festen Substanzen pflanzlichen oder tierischen Ursprunges dem Bleichprozeß unterwirft, ist es notwendig, sie zuerst von den anhaftenden Schmutzstoffen und Fremdkörpern, wie Fetten, Harzen etc., zu befreien, sie also einem Reinigungsprozeß zu unterwerfen. Bei der Auswahl der hierfür in Betracht kommenden Materialien muß vor allem auf die Eigenschaften der zu behandelnden Stoffe Rücksicht genommen werden. Stoffe tierischen Ursprunges, wie Wolle, Seide, Federn, Haare, Horn, dürfen nicht mit stark alkalischen Flüssigkeiten zumal in der Wärme behandelt werden, da sie hierdurch entweder ihre glatte Oberfläche verlieren, hart und spröde werden oder sich vollständig in dem Alkali auflösen. Derartige Substanzen vertragen meist ganz gut ziemlich konzentrierte Säuren, während gerade umgekehrt die Pflanzenfasern, wie Baumwolle, Leinen, Jute etc., von den stärkeren Säuren zerstört werden und mäßig konzentrierten alkalischen Flüssigkeiten gut widerstehen. Im übrigen pflegen die tierischen Fasern zunächst durch Behandeln mit Seifen gereinigt zu werden, bevor sie zum Bleichen kommen. Die Pflanzenfasern dagegen, wie z. B. die Baumwolle, werden vor der Bleichung mit alkalischen Flüssigkeiten unter Druck erhitzt (Entfetten, Bäuchen). Über die Einzelheiten dieser Vorbehandlung und des Bleichens der Gespinnstfasern selbst vgl. die Abhandlung über Gespinnstfasern.

Im nachstehenden soll nun eine Übersicht über die wichtigsten chemischen Bleichmittel gegeben werden, woran Vorschriften für das Bleichen einer größeren Anzahl von Substanzen geschlossen werden sollen.

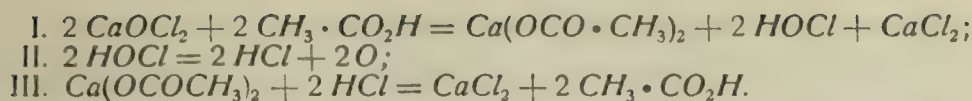
A. Bleichmittel.

Entsprechend der in der Einleitung gegebenen Gruppierung zerfallen sie in oxydierende, reduzierende und physikalisch wirkende Mittel.

I. Oxydierende Bleichmittel.

1. Unterchlorigsaure Salze.

a) Hier ist in erster Linie der Chlorkalk zu erwähnen, über dessen Herstellung und Eigenschaften das Nähere unter Chlorkalk zu suchen ist. Die bleichende Wirkung der Chlorkalklösung wird nach einem zuerst von G. LUNGE angegebenen Zusatz von wenig Essigsäure oder Ameisensäure verstärkt. Aus der Chlorkalklösung und Essigsäure entsteht Calciumacetat und freie unterchlorige Säure. Diese gibt beim Bleichen ihren Sauerstoff ab, der in statu nascendi oxydierend wirkt, während die hierbei sich bildende Chlorwasserstoffsäure mit dem Calciumacetat unter Regenerierung der Essigsäure und Bildung von Chlorcalcium einwirkt. Auf diese Weise läßt sich die Bildung von freiem Chlor vermeiden und die Geschwindigkeit der Bleichung sowie ihre Intensität bis zu einem gewissen Grade regeln.

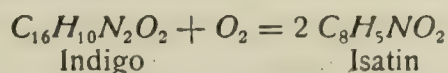


In ähnlicher Weise, nur entsprechend milder wirkt die Kohlensäure des Wassers bzw. der zutretenden Luft.

Außer der Wertbezeichnung des Chlorkalkes, die sich auf den Prozentgehalt an wirksamem Chlor, d. h. dasjenige Chlor gründet, welches bei der Zersetzung durch Säuren entwickelt wird, besteht noch die ältere nach Graden GAY-LUSSAC. Diese gibt an, wieviel *l* Chlor 1 *kg* Chlorkalk zu liefern im stande ist. Die Grade GAY-LUSSAC ergeben sich aus den Prozentzahlen für Chlor durch Division mit 0,31776.

Die technische Analyse des Chlorkalks befaßt sich nur mit der Gehaltsbestimmung an bleichendem Chlor. Am besten bedient man sich der Methode PENOT-LUNGE: 7,1 *g* des gut gemischten Chlorkalkmusters werden im Porzellanmörser mit wenig Wasser zu einem feinen Brei zerrieben, in einen Literkolben gespült und bis zur Marke verdünnt. Nach anhaltendem Schütteln werden 50 *ccm* = 0,355 *g* Chlorkalk in einen Erlenmeyer pipettiert und unter Umschwenken soviel $\frac{n}{10}$ -Natriumarsenitlösung zulaufen gelassen, bis das meiste aktive Chlor verbraucht ist. Nun beginnt man auf Jodkaliumstärkepapier zu tüpfeln und erkennt den Endpunkt der Titration daran, daß das Papier schließlich nur noch schwach oder gar nicht mehr gebläut wird. Die Anzahl der verbrauchten *ccm* $\frac{n}{10}$ -Arsenitlösung gibt sofort die Prozente wirksamen Chlors an. Die Arsenitlösung wird bereitet durch Auflösen von genau 4,95 *g* reiner arseniger Säure in einer Lösung von 10 *g* reinem Natriumbicarbonat in 200 *ccm* Wasser bei Kochtemperatur, Hinzufügen weiterer 10 *g* Natriumbicarbonat und Verdünnen zum Liter.

In die Bleichereibetriebe hat sich außerdem die sehr handliche Indigomethode nach THEIS eingeführt. Man verwendet eine eingestellte Indigolösung, erhalten durch Auflösen von Indigo rein in konz. Schwefelsäure und Verdünnen, und titriert 10 oder 20 *ccm* derselben mit der Chlorkalklösung bis zur Gelbfärbung (Bildung von Isatin).

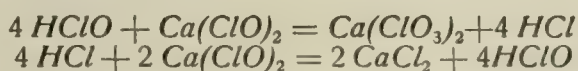


Danach verbrauchen 266 T. Indigo 142 T. wirksames Chlor; hat man daher 1,873 *g* Indigo rein zu 1 *l* gelöst, so entsprechen 10 *ccm* 0,01 *g* *Cl*¹, und dieser Betrag ist in der Anzahl *ccm* Bleichbad enthalten, die zum Entfärben der Indigolösung verbraucht werden.

Eine dritte, volumetrische Methode beginnt sich neuerdings ebenfalls in die praktischen Betriebe einzubürgern. Sie beruht auf der Zersetzung des Chlorkalks durch Wasserstoffsuperoxyd in schwach alkalischer Lösung, wobei ein dem wirksamen Chlor gleiches Volumen Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird².

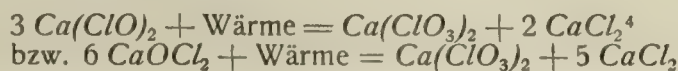
Chlorkalk verändert sich beim Stehen durch Aufnahme von Wasser und Kohlensäure aus der Luft. Er wird zu einer schmierigen Masse, die nur noch wenig wirksames Chlor enthält. Die Kohlensäure der Luft macht beständig unterchlorige Säure *HClO* frei, die ihren Sauerstoff an unterchlorigsauren Kalk abgibt, diesen zu Chlorat oxydierend³.

Da nach den Gleichungen



die unterchlorige Säure sich durch den Zersetzungsprozeß immer wieder zurückbildet, so genügt eine ganz geringe Menge, um schließlich den ganzen unterchlorigsauren Kalk in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium überzuführen.

Eine ähnliche Zersetzung erleidet Chlorkalk unter dem Einflusse von Wärme, indem sich folgender Vorgang abspielt:



¹ Die Indigolösung ist durch eine Chlorkalklösung von bekanntem Gehalte zu kontrollieren und einzustellen.

² Zeitschrift für die ges. Textilind. 1913, 84.

³ Nach dem Gesetz von FÖRSTER und JORRE ist die Geschwindigkeit der Selbstzersetzung proportional dem Quadrat vom Gehalt der Lösung an *HOCl* und dem Gehalt an *NaOCl*.

⁴ Nach dem Gesetz von FÖRSTER-JORRE steigt die Geschwindigkeit der Selbstzersetzung um das 2 1/2 fache für je 10° Temperaturerhöhung; z. B. wird die Bleichdauer durch Erwärmen von 18° auf 40° von 1 Stunde auf 12 Minuten verkürzt.

Auch das Licht, sowie die Berührung mit Katalysatoren, wie Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Kupfer- und Manganverbindungen, zerstören den Chlorkalk, indem sie anscheinend einen direkten Zerfall des unterchlorigsauren Kalkes bewirken im Sinne der Gleichung:



Solche Zersetzungen können unter explosionsartiger Entwicklung von Sauerstoff vor sich gehen. Zu ihrer Verhütung ist die Vorschrift streng zu beachten, daß der Chlorkalk trocken, kühl und vor Licht und Luft geschützt zu lagern ist. Angeblich soll eine Beimischung von Ätzkalk die Haltbarkeit erhöhen.

b) Chlorsoda, Natriumhypochlorit, Eau de Labarraque, in reinem Zustande nach MUSPRATT und SMITH $\text{NaOCl} + 6 \text{H}_2\text{O}$, wird für Bleichzwecke fast nur in Form seiner wässerigen Lösung in den Handel gebracht. Es läßt sich nach drei Methoden gewinnen:

1. Durch Umsetzung von Chlorkalk mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natrium.

2. Durch Einleiten von Chlor in Natronlauge (oder Sodalösung).

3. Durch Elektrolyse von Kochsalzlösung.

Über Einzelheiten siehe Chlorbleichlaugen.

c) Kaliumhypochlorit, Eau de Javelle, unterchlorigsaures Kalium, kommt als Lösung in den Handel. Die Darstellungsweisen und die Anwendung entsprechen ganz denen der Chlorsoda. 100 kg der Lösung kosten 20 M.

d) Magnesiumhypochlorit, Magnesiableichflüssigkeit, wird durch Umsetzung von Chlorkalk mit Magnesiumsulfat erhalten. Es soll angeblich schneller bleichen als Chlorkalk. 100 kg der Lösung kosten 24 M.

e) Aluminiumhypochlorit, Tonerdebleichflüssigkeit, wird aus Chlorkalk und schwefelsaurer Tonerde gewonnen. 100 kg der 5° Bé. starken Lösung kosten 50 M., 100 kg des festen Produktes 950 M. (!)

f) Zinkhypochlorit, Zinkbleichflüssigkeit, wird aus Chlorkalk und Zinksulfat dargestellt. D. R. P. 20177 von A. BREGEARD. 100 kg der Lösung des Handels kosten 90 M.

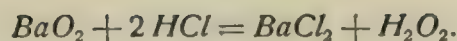
Es ist ohne weiteres verständlich, daß die letztgenannten Produkte infolge ihres unvergleichlich hohen Preises eine Verwendung im Großbetrieb nicht finden können. Da das bleichende Prinzip jeweils die allen gemeinsame unterchlorige Säure ist, die damit verbundene salzbildende Basis dagegen eine ganz untergeordnete Rolle spielt, so läßt sich eine praktische Anwendung dieser Hypochlorite zu Bleichzwecken durch nichts begründen.

2. Peroxyde.

a) Bariumsuperoxyd BaO_2 . Über die Herstellung s. Bd. II, 178.

Das technische BaO_2 bildet ein grünliches Pulver mit 85–90% Gehalt; 100 kg kosten 77 M.; chemisch rein ist es weiß und kostet 150 M. die 100 kg. Das technische Produkt enthält gewöhnlich noch viel Barythydrat, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, weshalb es vor seiner Verwendung zum Bleichen mit kaltem Wasser auszuwaschen ist.

Bariumsuperoxyd dient in großem Maßstabe zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd, aber auch direkt zum Bleichen von gewöhnlicher, besonders aber Tussahseide. Die zu bleichende Seide wird 1 Stunde bei 30° in einem salzsauren Bade behandelt, das 0,32 g HCl im l enthält, abgewrungen und 1 Stunde in einem mit 10% BaO_2 vom Gewicht der Tussah beschickten Bade bei 60° behandelt. Auch hier ist das bleichende Agens Wasserstoffsuperoxyd:



b) Bariumsuperoxydhydrat $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht durch Fällung von Wasserstoffsperoxyd mit Barythydrat $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ¹, oder durch Einwirkung des letzteren auf BaO_2 , D. R. P. 170351 von MERCK.

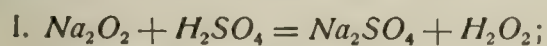
Das technische Produkt kostet 118 M., das chemisch reine 185 M. die 100 kg. Es ist zwar teurer als das vorige, eignet sich aber wegen der leichteren Zersetzlichkeit besser sowohl zum Bleichen als auch zur Herstellung von Wasserstoffsperoxyd.

c) Natriumsperoxyd, Na_2O_2 , wird durch Leiten von trockner, kohlensäurefreier Luft über Natrium bei 300° in Aluminiumgefäßen hergestellt. Über Details s. Natriumverbindungen.

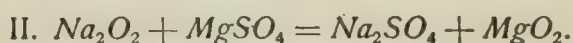
Es ist ein gelbliches Pulver und wird von der chemischen Fabrik KÖNIGSWARTER & EBELL, Linden vor Hannover, und der ELEKTROCHEMISCHEN FABRIK „NATRIUM“, Frankfurt a. M., zu 275–325 M. die 100 kg je nach der Kanistergröße geliefert. Die Kanister sind gut schließende Blechbüchsen, die das Pulver vor Aufnahme von Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft schützen. Feuchtigkeit verwandelt es in Ätznatron und Wasserstoffsperoxyd, das aber durch die bei der geringen Wassermenge eintretende Erhitzung sofort in Wasser und Sauerstoff zerfällt; Kohlensäure verwandelt es in Natriumcarbonat, ebenfalls unter Sauerstoffentwicklung. Ferner ist das Produkt sorgfältig vor der Berührung mit brennbaren Körpern zu bewahren, da es diese unter Umständen explosionsartig zu entzünden vermag.

Es kommt mit durchschnittlich 95 % Na_2O_2 auf den Markt und enthält als Verunreinigungen Ätznatron, Soda und Spuren von Eisen, Tonerde, sowie Sulfate, Chloride und Phosphate. Der Gehalt an Na_2O_2 wird bestimmt, indem 0,2 g in 300 ccm gekühlte 10 % ige Schwefelsäure eingetragen werden und das entstandene Wasserstoffsperoxyd mit $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung titriert wird. 1 ccm der letzteren entspricht 3,905 mg Na_2O_2 ².

Natriumsperoxyd ist ein sehr beliebtes Bleichmittel für Seide, Wolle, Halb- wolle, Halbseide, Chappe, Tussah, Stroh, Federn, Haare, Holz, Horn, Knochen, Elfenbein, Borsten, Schwämme u. a. Es läßt sich nicht unmittelbar verwenden, sondern dient immer erst zur Bereitung von Wasserstoffsperoxyd oder Magnesiumsuperoxyd nach den folgenden beiden Gleichungen und Rezepten:



1 l kaltes Wasser wird mit
13½ g Schwefelsäure 66° Bé. versetzt,
10 g Na_2O_2 werden eingestreut.



In 950 ccm Wasser werden
30 g kryst. Bittersalz aufgelöst,
10 g Na_2O_2 werden eingestreut.

Das erste Bad ist so zu beschicken, daß Schwefelsäure in geringem Überschuß bleibt; kurz vor dem Bleichen macht man durch geringen Zusatz von Ammoniak oder Wasserglas oder Natriumphosphat ganz schwach alkalisch.

Das zweite Bad reagiert stark alkalisch und sollte nur für alkalienempfindliche Ware ohne weiteres benutzt werden; sonst ist der starke Überschuß von Magnesia durch Hinzufügen von 12½ g Schwefelsäure 66° Bé. vorher abzustumpfen.

¹ Fein geriebenes BaO_2 wird in Salzsäure bis nahe zur Neutralisation eingetragen, filtriert, abgekühlt und mit so viel Barytwasser versetzt, bis SiO_2 und verunreinigende Oxyde gerade ausgefällt sind. Von diesen wird abfiltriert und im Filtrat mit überschüssigem Barytwasser sämtliches Bariumsuperoxydhydrat ausgefällt. Dieses wird ausgewaschen und feucht aufbewahrt.

² Diese analytische Methode liefert den praktisch zur Wirkung kommenden Sauerstoff, während die gasvolumetrische nach LASKER (Öst. Ch. Ztg. 1906, 9) den gesamten aktiven Sauerstoff angibt ohne Berücksichtigung der beim Lösen unvermeidlichen Verluste.

Hierbei verschwindet die milchige Trübung durch ausgeschiedenes MgO_2 fast vollständig.

Nach vergleichenden Versuchen des Verfassers übt das zweite Bad eine bessere Bleichwirkung aus.

Beim Einstreuen des Natriumsuperoxyds mittels der üblichen Bleichschaufeln läßt sich nicht vermeiden, daß eine gewisse Menge Sauerstoff entweicht. Theoretisch sollten 100 T. Na_2O_2 $43\frac{1}{2}$ T. H_2O_2 geben. Auf Grund des erwähnten Verlustes erhält man aber aus 100 T. des technischen 95% igen Produktes nur 39, ja nach einigen Angaben nur 33 T. H_2O_2 . Diese Verluste sind auf die lokale Erhitzung zurückzuführen, wenn verhältnismäßig größere Mengen des Pulvers auf einmal mit dem

Wasser in Berührung kommen. In richtiger Erkenntnis der Tatsache, daß diesem Mangel nur durch feinste Verteilung beim Eintragen abzuhelpen sei, hat die PEROXYD-GESELLSCHAFT M. B. H., Frankfurt a. M.-Zürich IV, einen Apparat konstruiert, der durch Einmahlen des Pulvers in die in lebhafter Bewegung befindliche verdünnte Schwefelsäure imstande ist, eine Wasserstoffsuperoxydlösung ohne nennenswerten Sauerstoffverlust herzustellen. Der Apparat besteht aus einem Mischgefäß, das von außen durch zirkulierendes Wasser gekühlt werden kann. In diesem Mischgefäß aus besonderer Bleikomposition wird die verdünnte Schwefelsäure durch ein von oben her angetriebenes Rührwerk aus Bronze bewegt. Darüber befindet sich das Mahlwerk aus Reinnickel mit regulierbarer Geschwindigkeit. Ist der Apparat einmal eingestellt, so arbeitet er automatisch. Abb. 295 zeigt einen Querschnitt. Die Firma liefert den Apparat in zwei Größen zu 50 und 100 l Inhalt des Mischgefäßes bzw. 2 und 4 kg Inhalt des Mahlgefäßes, zum Preise von 600 und 800 M. zugleich mit ausführlicher Bedienungsvorschrift.

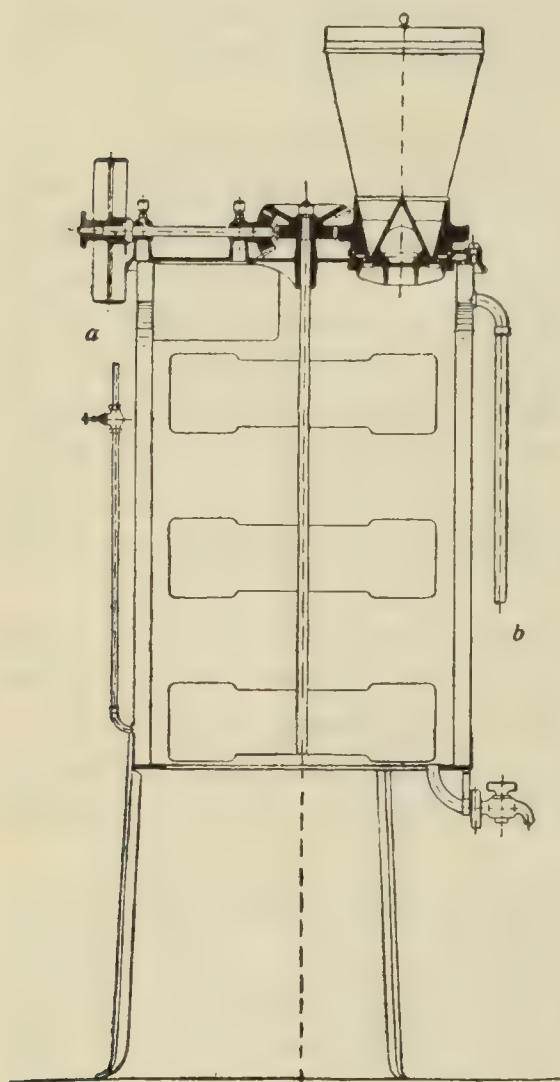


Abb. 295. Lösekessel für Natriumsuperoxyd der PEROXYD-GESELLSCHAFT M. B. H., Frankfurt am Main. *a* Kühlwassereintritt; *b* Kühlwasser-
austritt.

Na_2O_2 ist in vielen Waschpulvern enthalten, die unter Phantasienamen in den Handel gebracht werden und eine Mischung mit Seife u. a. darstellen.

d) Magnesiumsuperoxyd, MgO_2 . Nach dem *D. R. P.* 168271 von KRAUSE setzt man zu $MgCl_2$ -Lösung unter 20° Na_2O_2 und fällt das entstandene etwa 30% ige MgO_2 mit Alkohol aus. Nach dem *D. R. P.* 179781 desselben Inhabers wird der zersetzende Einfluß des Wassers auf das frisch gefällte Magnesiumsuperoxyd durch Zusatz von Chlorammonium beseitigt, so daß ein bis 40% iges Produkt erhalten wird. HINZ stellt MgO_2 elektrolytisch in einer Diaphragmazelle nach *D. R. P.* 151129

her; das Präparat ist unter der Bezeichnung „Novozon“ im Handel. Das nach dem *D. R. P.* 171372 von MERCK erzeugte Produkt führt die Bezeichnung Magnesiumperhydrol, während besonders reines MgO_2 , nach dem *D. R. P.* 222401 von KIRCHHOFF und NEIRATH gewonnen, als „Hopogan“ im Handel ist. („Ektogan“ ist ein 45–55% ZnO_2 enthaltendes Fabrikat der gleichen Firma.)

Außerdem entsteht MgO_2 als Zwischenprodukt nach dem auf S. 663 angeführten Bleichverfahren II mit Na_2O_2 . Es wird an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd in der Bleicherei benutzt, doch tritt diese Verwendungsweise des teuren Preises wegen zurück gegenüber der medizinischen, sowohl innerlich (gegen Gicht), als auch äußerlich als Wundsalbe. Magnesiumsuperoxyd (25% MgO_2) kostet 23 M. per kg:

e) Benzoylsuperoxyd, „Lucidol“, $C_6H_5CO \cdot O \cdot O \cdot COC_6H_5$.

Benzoylsuperoxyd wird von den VEREINIGTEN CHEMISCHEN WERKEN A.-G., Charlottenburg, aus Benzoylchlorid, Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd dargestellt. Die Herstellung ist nicht geschützt, nur der Name „Lucidol“ und die Anwendung zum Bleichen von Fetten, Ölen u. s. w. Das weiße, fast geruchlose, wasserunlösliche Pulver löst sich in Ölen bei etwa 80°. Durch Abspaltung von Sauerstoff beim Erwärmen bleicht es Öle. Für Cottonöl, Erdnußöl, Maisöl, Olivenöl, Senföl, Sesamöl u. a. genügen 0,1–0,2%, für Palmöl 0,4%. *D. R. P.* 214937 der VEREINIGTEN CHEMISCHEN WERKE A.-G. in Charlottenburg.

f) Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 . Über die Herstellung dieses wichtigen Superoxydes s. Wasserstoffsuperoxyd.

Der Gehalt der Handelsware wird bestimmt, indem 2 g in mit 30 ccm Schwefelsäure (1:3) versetzter Lösung mit $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung titriert werden. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Permanganat = 1,7 mg H_2O_2 = 0,8 mg O = 0,558 ccm O bei 0° und 760 mm.

Enthält die Ware Oxalsäure, so wählt man den Weg der jodometrischen Bestimmung, indem 2 g in mit 20 ccm Schwefelsäure (1:3) und überschüssigem Jodkalium versetzter Lösung mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung nach 5–10 Minuten bis zum Verschwinden des Jods titriert werden.

Wasserstoffsuperoxydlösungen zersetzen sich in der Wärme, am Licht und bei Gegenwart von Alkalien sowie gewissen metallischen Katalysatoren¹. Man gibt daher der Handelsware gewöhnlich einen geringen Zusatz von Säure, auch sind verschiedene Zusätze patentiert worden, die die Haltbarkeit erhöhen sollen, z. B. *D. R. P.* 174190 von HEINRICI, Acylamide wie z. B. Acetamid, Acetanilid; *D. R. P.* 196370 von ARNDTS Gerbsäure, 203019 von MERCK Harnsäure, 216263 von MERCK Barbitursäure und 238339 des *Öst. Verein.* Alkohol².

Wasserstoffsuperoxyd ist das allgemeine Bleichmittel für tierische Fasern und Stoffe wie Federn, Elfenbein, Haare, Horn u. a. Es ist bequemer zu handhaben als Na_2O_2 und wird von diesem nur da verdrängt, wo hohe Fracht den Preis verteuert.

Die 3%ige Lösung des Handels kostet etwa 23 M. die 100 kg, stärkere Lösungen sind unverhältnismäßig teurer.

Zum Bleichen dient eine $\frac{1}{2}$ –1%ige Lösung bei 40–100°. Die Temperatur richtet sich nicht nur nach dem zu bleichenden Material, sondern auch nach dem Grade der Alkalität, die durch Ammoniak, Wasserglas, Natriumphosphat, Borax u. s. w. erzeugt wird. Je alkalischer, umso niedriger liegt die Zersetzungs- und demgemäß Bleichtemperatur für H_2O_2 . Starke Bäder können wiederholt bis zur Erschöpfung benutzt werden. Doch ist zum Zweck der Aufbewahrung anzusäuern und vor Gebrauch wieder alkalisch zu machen. Abb. 296 zeigt eine Skizze für eine praktische Anordnung einer kleinen Bleichanlage mit Wasserstoffsuperoxyd nach KÖNIGSWARTER & EBELL.

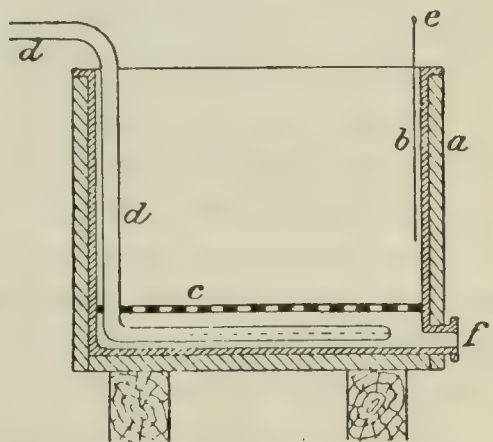


Abb. 296. Bleichanlage nach KÖNIGSWARTER & EBELL, Linden vor Hannover. a Holzkasten, in welchen mittels Zement Tonkessel b als Bleichgefäß eingesetzt ist und ein durchlochter Holzboden mit Handhabe c auf hölzerne Stütze eingelegt wird; d bleiernes Dampfrohr zum Erwärmen des Bleichbades mittels Dampfes; e Thermometer zur Beobachtung der Temperatur des Bades; f Abflußstutzen des Bleichkessels, mit Gummipropfen oder eingeschlifftenem Hahn verschließbar, zum Ablassen des ausgenutzten Bleichbades dienend.

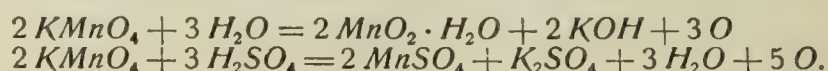
¹ Zinn macht nach WOLFFENSTEIN, *D. R. P.* 206566, eine Ausnahme, auch Blei ist ziemlich inaktiv und wird daher gern zu den Heizschlangen für H_2O_2 -Bäder verwandt.

² Den gleichen Zweck verfolgt das „Perstabilit“ der PEROXYD-G. M. B. H., Frankfurt a. M.; das „Perstabilit B“ der gleichen Firma wird den Bleichbädern zugesetzt, um etwaiges Eisen aus dem Wasser unschädlich zu machen.

3. Persalze.

a) Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, „Chamäleon“. Über die Herstellung s. Manganverbindungen.

Die schwärzlichroten Krystalle lösen sich in 12 T. H_2O bei 20° . 2 Mol. Kaliumpermanganat geben in neutraler Lösung an oxydable Körper 3, in saurer Lösung 5 Atome Sauerstoff ab gemäß folgenden Gleichungen:



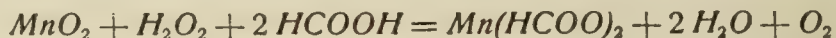
Die zweite Gleichung liegt der Gehaltsbestimmung des aktiven Sauerstoffs zugrunde, indem 20 ccm n-Oxalsäurelösung mit 6 ccm konz. Schwefelsäure auf $60-70^\circ$ erhitzt und mit einer Lösung von 31,63 g des zu untersuchenden Produktes in 1 l Wasser bis zur schwachen Rosafärbung titriert werden. Die verbrauchten ccm enthalten 0,16 g aktiven Sauerstoff, der für die 20 ccm n-Oxalsäurelösung verbraucht wurde.

Leider läßt sich nicht auch nach der zweiten Gleichung bleichen, da zur Verhütung der Abscheidung von Braunstein auf der Faser so viel Säure nötig ist, daß eine gleichzeitige Schwächung der Faser unausbleiblich erscheint. Besonders gilt dies nach Versuchen des Verfassers für tierische Fasern. Es muß daher unter Verzicht auf die beiden O-Atome nach Gleichung I gebleicht werden, indem der sich niederschlagende Braunstein später durch Bisulfit oder Wasserstoffsuperoxyd von der Ware wieder entfernt wird.

Die schädliche Wirkung des nach Gleichung I auftretenden KOH wird durch Zugabe von 1 ccm Schwefelsäure zu dem gewöhnlich 1 g $KMnO_4$ im l enthaltenden Bade beseitigt¹.

Das in dem mit 10 ccm Bisulfitlösung, $NaHSO_3$, 40° Bé., und 3 ccm H_2SO_4 auf das l beschickten Bade gebildete Mangansulfat ($MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$) muß sorgfältig aus der gebleichten Ware ausgewaschen werden, soll diese nicht später an der Luft vergilben.

In der Detachur verwendet man gern statt Bisulfit eine essig- oder ameisen-saure H_2O_2 -Lösung. Mit Ameisensäure z. B. geht das MnO_2 nach folgender Gleichung in Lösung:



Doch ist nach neueren Versuchen des Verfassers die vielverbreitete Meinung irrig, daß der so entwickelte Sauerstoff eine abermalige bleichende Wirkung ausüben würde.

Kaliumpermanganat ist ein Bleichmittel von nahezu allgemeiner Anwendbarkeit. 100 kg des technischen Produktes kosten 37 M.

b) Kaliumpersulfat, überschwefelsaures Kalium, $K_2S_2O_8$. Dieses Persulfat, ebenso wie die entsprechenden Natrium- und Ammoniumverbindungen, wird elektrolytisch aus dem Sulfat gewonnen.

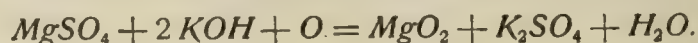
Technisches Kaliumpersulfat kostet 2,30 M., reines Ammonpersulfat 3,25 M., reines Natriumpersulfat 4 M. das kg. Der teure Preis erlaubt ihre Anwendung als Bleichmittel nur in Ausnahmefällen.

Das leicht lösliche Ammonsalz entwickelt bereits bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff, das leicht lösliche Natrium- und das schwer lösliche Kaliumsalz erst beim Erwärmen:



c) Magnesiumperborat, überborsaure Magnesia. Die Darstellung dieses Produktes geschieht nach dem D. R. P. 165279 der Scheideanstalt. Es ist ein weißer

¹ Nach einer anderen Vorschrift wird $MgSO_4$ zugesetzt. Es bildet sich als Zwischenprodukt MgO_2 :



amorpher Körper und als Enka V im Handel. Es enthält 10–11 % aktiven Sauerstoff, den es aber erst bei Temperaturen über 50° abgibt. Da das *kg* etwa 7 M. kostet, so kommt es für gewöhnliche Bleichzwecke nicht in Frage. Bleichverfahren gibt das *D. R. P.* 250341 von KIRCHHOFF & NEIRATH.

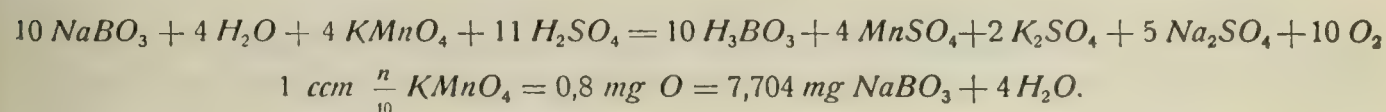
d) Natriumperborat, überborsaures Natrium, $\text{NaBO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Zu diesem Salz der bis heute noch unbekannten Überborsäure HBO_3 , die 1 O mehr enthält als die Metaborsäure HBO_2 , gelangt man durch Oxydation der gewöhnlichen Borsäure, meist als Natriumsalz, entweder durch Na_2O_2 oder durch H_2O_2 oder durch Elektrolyse. Über die Herstellung s. Seite 744.

Das Natriumperborat wird als weißes grobkristallinisches Pulver in den Handel gebracht, z. B. von den CHEMISCHEN WERKEN KIRCHHOFF & NEIRATH, Berlin, unter dem Namen Enka IV. Es löst sich in 40 T. Wasser und zerfällt dann nach und nach, schneller beim Erwärmen auf über 35° in Natriummetaborat und Wasserstoffsuperoxyd¹, so daß sich seine Lösung einer solchen von H_2O_2 gleichwertig verhält.

Trotzdem ist es dem Wasserstoffsuperoxyd durch seine große Haltbarkeit in fester Form überlegen, und dem Natriumsuperoxyd gegenüber hat es den Vorzug, weder hygroskopisch noch feuergefährlich zu sein. 1 T. $\text{NaBO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ entspricht $7\frac{1}{2}$ T. 3 % igem H_2O_2 und 0,53 T. 95 % igem Na_2O_2 . Enka IV enthält 10,4 % aktiven Sauerstoff.

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wird ermittelt, indem 0,2 g in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit $\frac{n}{10}$ -Permanganat titriert werden:



Natriumperborat kann für sich überall an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd zum Bleichen verwandt werden, wo es der Preis gestattet². Besonders beliebt ist es zum Bleichen der Hauswäsche³. Man verwendet 0,2 % und kocht $\frac{1}{2}$ Stunde. Aber auch in Mischung mit Seife in Form der Waschpulver hat es sich gut eingeführt, z. B. Clarax, Ozonit⁴, Persil⁵, Sapozone⁶. Die Anwendung in der Detachur ist beschrieben Deutsche Färberzeitung 1911, Nr. 45/46.

e) Perborax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_8 + 10 \text{H}_2\text{O}$.

Dieses von JAUBERT nach dem *F. P.* 336062 dargestellte Erzeugnis hat nur 4,17 % aktiven Sauerstoff und hat, abgesehen von seiner besseren Löslichkeit – 1 T. in 17 T. Wasser –, keine Vorzüge vor dem vorhergehenden.

f) Natriumpercarbonat Na_2CO_4 . Die Darstellung geschieht nach *D. R. P.* 145746 von BAUER aus Na_2O_2 und flüssigem Kohlendioxyd. Der Preis von 10 M. das *kg* hindert eine allgemeine Anwendung an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd, das daraus nach folgender Gleichung entsteht:



¹ Das *D. R. P.* 250262 der BERLINER CHEMISCHEN FABRIK G. m. b. H. verlangsamt den durch Katalysatoren (MnCl_2 z. B.) verursachten Zerfall, indem es den Zusatz von Borax vorsieht.

² Besondere Bleichmethoden mit Perborat sind enthalten in den *D. R. P.* 218760, CHEM. FABR. GRÜNAU LANDSHOFF & MEYER A.-G., 226090, SARASON, Hirschgarten bei Berlin, und 249325, CHEM. WERKE vorm. Dr. H. BYK, Charlottenburg.

³ KIRCHHOFF & NEIRATH bringen für diesen Zweck ein besonderes, wahrscheinlich sodahaltiges Erzeugnis als „Enka VI“ auf den Markt.

⁴ W. STERNBERG, Chem. Fabrik, Hamburg.

⁵ HENKELL & CO., Düsseldorf.

⁶ P. HARTMANN, Heidenheim.

Ähnliches gilt von dem Kaliumpercarbonat $K_2C_2O_6$, das durch Elektrolyse von gesättigter K_2CO_3 -Lösung bei -10° im Anodenraum gebildet wird, 14 M. das *kg* kostet und hauptsächlich in der Photographie als Fixiersalzerstörer, weniger dagegen zum Bleichen von seidenen Stoffen gebraucht wird.

4. Ozon O_3 .

Die Ozonbleiche ist als Ersatz der Rasenbleiche gedacht, daher in erster Linie für Leinen, seltener für Baumwolle; doch ist ihre Anwendung durch den hohen Preis der Anlage außerordentlich beschränkt¹.

Ozon ist wohl das energischste Bleichmittel, $O_3 = O_2 + O$. Über seine Gewinnung s. Ozon. Für Bleichzwecke wird nicht reines Ozon, sondern ozonisierte Luft verwendet, die in weiß angestrichene „Ozonkammern“ geleitet wird und hier etwa 7 Stunden auf die mit verdünnter Säure² oder Terpentinöl³ vorbehandelte, noch feuchte Ware einwirkt. 1 Tag Ozonbleiche soll 3 Tagen Rasenbleiche im Sommer und 14 Tagen im Winter entsprechen. Auf 100 *kg* Leinengarn sollen 40 g Ozon verbraucht werden. Eine Ozonkammer für Gewebe ist in dem *D. R. P.* 228985 der *AEG* beschrieben.

5. Rasenbleiche.

Diese älteste Bleichmethode hat sich immer noch in der Hauswäscherei und in der Industrie für den besonderen Zweck der Leinenbleicherei erhalten. Das Gespinst wird auf dem Rasen ausgebreitet und öfter mit Wasser besprengt. Durch die Verdunstung des Wassers und unter der Einwirkung des Sonnenlichtes sollen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd entstehen. Die Annahme von GARDENER (Leipz. Färberztg. 1906, 427), daß die Radioaktivität des Bodens von besonders günstigem Einflusse sei, dürfte wohl kaum einer näheren Prüfung stand halten. Die wichtigsten Elemente einer erfolgreichen Rasenbleiche sind zweifellos staub- und rußfreie Luft und reines, besonders eisenfreies Wasser. Von Vorteil ist auch häufige Nebelbildung wie z. B. in Irland. Die Erfahrung lehrt, daß die Morgensonne im Verein mit dem aus den nächtlichen Nebeln niedergeschlagenen Tau am besten bleicht.

Nachteile der Rasenbleiche sind viel Handarbeit, bedingt durch das Umlegen der Gespinste, der Bedarf großer Wiesenflächen und die Abhängigkeit vom Wetter.

II. Reduzierende Bleichmittel.

1. Schweflige Säure SO_2 .

Sie wird durch Verbrennen von Schwefel oder Pyriten und Blenden erzeugt und kommt entweder als flüssige schweflige Säure in Stahlzylindern⁴ bis zu 100 *kg* Inhalt oder als wässrige Lösung von 4–5° *Bé.* (5–6% SO_2) unter dem Namen „Schwefelwasser“ in den Handel. Die wässrige Lösung oxydiert sich an der Luft zu Schwefelsäure und verliert daher an Wirksamkeit.

Der SO_2 -Gehalt wird bestimmt, indem 100 g der wässrigen Lösung zum *l* verdünnt werden und 50 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Jodlösung damit titriert werden. Die verbrauchten *ccm* enthalten 0,16 g SO_2 , denen die 50 *ccm* Jodlösung entsprachen.

¹ Über die Einwirkung von Ozon auf die Textilfasern s. CH. DORÉE, Soc. of dyers and col. 1913, 205.

² *D. R. P.* 77117 SIEMENS & HALSKE und OTTO KEFERSTEIN.

³ *D. R. P.* 78839 SIEMENS & HALSKE und OTTO KEFERSTEIN.

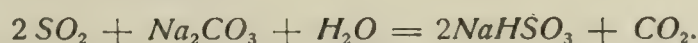
⁴ Die Stahlzylinder haben bei gewöhnlicher Temperatur nur einen Druck von 3 *Atm.* auszuhalten, werden aber jährlich auf 30 *Atm.* Druckbelastung geprüft.

Die schweflige Säure wird gebraucht zum Bleichen von Wolle, Seide, Federn, Leim, Papier, besonders aber ist sie ein ausgezeichnetes Detachiermittel für Obstflecke, die durch Kirschen, Heidelbeeren, Rotwein usw. hervorgerufen werden. Die Ware wird in die Schwefelkammer gehängt, 5–7% Schwefel vom Gewicht der Ware entzündet, die Türen geschlossen und über Nacht das Ganze sich selbst überlassen. Am anderen Morgen wird das überschüssige Gas durch einen Ventilator abgesaugt, die Ware herausgenommen und gründlich gespült.

Die bleichende Wirkung der schwefligen Säure beruht auf ihrer Anlagerung an das Farbstoffmolekül, wobei eine farblose Verbindung entsteht, die in den meisten Fällen sich auswaschen läßt, oft aber auch, z. B. bei dem gelben Naturfarbstoff der Wolle, zurückbleibt. Im letzteren Falle tritt dann durch die oxydierende Wirkung der Luft bald ein Zerfall jener Leukoverbindung in Schwefelsäure und Farbstoff ein, der dadurch, wenn auch nicht in der gleichen Stärke, wieder zum Vorschein kommt¹.

2. Natriumbisulfit NaHSO_3 .

Dieses Bleichmittel wird dem vorigen, mit dem es gleiche Verwendung findet, vorgezogen wegen seiner bequemerer Verfrachtung und Handhabung. Durch Einleiten von SO_2 in Sodalösung von $21\frac{1}{2}^\circ \text{Bé.}$ erhält man Natriumbisulfitlösung von $38\text{--}40^\circ \text{Bé.}$ zu 15 M. die 100 kg.



Die meist durch Spuren Eisen gelblich gefärbte Flüssigkeit enthält 24–25% SO_2 (Bisulfit A und B der BASF, ersteres freie SO_2 , letzteres bis 1% Na_2SO_3 enthaltend).

„Bisulfit fest“ (BASF) und „Bisulfit in Pulver“ (BASF) enthalten 60–62% SO_2 , ersteres eine feuchte Krystallmasse, letzteres ein trockenes sandiges Pulver. 100 kg kosten 25 M.

3. Natriumhydrosulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Die Herstellung von Lösungen des Natriumhydrosulfites, die früher dem Verbraucher selbst oblag, geschieht durch Reduktion von Bisulfiten mit naszierendem Wasserstoff. Heute wird das feste Salz in haltbarer Form technisch hergestellt. Näheres hierüber s. u. Hydrosulfite.

Blankit ist eine besonders reine Handelsmarke der BASF, D. R. P. 171991, die mit großem Erfolg zum Bleichen von Wolle, Bettfedern, Stroh, Leder, Holzbast u. s. w. verwandt wird, die Marke I besonders für Woll- und Strohbleicherei. Man verwendet 1 g für das l Bad bei $40\text{--}45^\circ$ und läßt am besten über Nacht liegen. Am anderen Morgen wird gespült, mit 2 ccm Schwefelsäure auf das l angesäuert und wieder gespült. Besonders schön wird das Weiß, wenn der Hydrosulfitbleiche eine solche mit Sauerstoff (Wasserstoffsuperoxyd; Na_2O_2 oder Perborat) vorhergeht. BELTZER² hat hiernach ein Verfahren zum Bleichen von Tussah ausgearbeitet (s. u. Tussah).

Ein anderes Erzeugnis der BASF ist „Burmol“, das besonders in der Detachur, zum Bleichen von Flanellwäsche und zum Abziehen gefärbter Stoffe u. s. w. gebraucht wird. Man verwendet hierfür eine kalte 2–3% ige Lösung und treibt langsam zum Kochen, oder man benutzt 8–10% ige Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur. Flecken, herrührend von Schweiß, Obst, Rost u. s. w., werden entfernt durch Verreiben mit einer Messerspitze Burmol und darauffolgendes gründliches Spülen.

¹ HARPF, Bleichstoffe, *Färb. Ztg.* 1905, 91.

² *Färb. Ztg.* 1911, 277.

Hydrosulfit konz. *BASF* Pulver. Das technische Produkt ist hydroschwefligsaures Natrium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, ein grauweißes, in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver. In alkalischer Lösung hält es sich einige Zeit, in neutraler und saurer verfällt es bald der Oxydation, besonders beim Erwärmen auf 45° , unter Schwefelabscheidung. Es ist trocken aufzubewahren¹.

Der Wunsch nach einer dauernd haltbaren Hydrosulfitverbindung führte zur Erfindung des

Formaldehyd-Hydrosulfits, Formaldehydnatriumsulfoxylat $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, das unter den Bezeichnungen Rongalit C (*BASF*), Hydrosulfit NF (*M. L. B.*) und Hyraldit A (*Cassella*) in den Handel kommt². Diese Produkte dienen im Ätzdruck³.

Hydrosulfit AZ (*M. L. B.*) ist eine basische Zinkhydrosulfitformaldehydverbindung, ein weißes Pulver, das zum Bleichen von Leim und zum Abziehen gefärbter Gespinnste verwandt wird. Ähnlich zusammengesetzt ist das Decrolin löslich konz. (*BASF*) und das Decrolin, ersteres neutral, letzteres basisch, schwächer im Verhältnis $1:1\frac{1}{2}$ und in Wasser unlöslich. Die Decroline, dargestellt nach *D. R. P.* 165807, werden ebenfalls zum Abziehen und besonders zum Bleichen von Cocos empfohlen; man legt in ein Bad aus 4 ccm Salzsäure, 30% ig, und $2\frac{1}{4}$ g Decrolin auf das l ein.

Die Formaldehydverbindungen zersetzen sich erst nahe bei Kochhitze oder beim Dämpfen oder beim Ansäuern der wässerigen Lösung und üben erst dann ihre reduzierende Wirkung aus. Die festen Produkte sind meist durch ihren widerwärtigen Geruch gekennzeichnet.

Hydrosulfit fest kostet etwa 4 M. das kg. Die Gehaltsbestimmung beruht auf der Reduktion von Indigo. 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ reduziert 1,505, 1 g $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ 1,705 g Indigo chemisch rein⁴.

III. Adsorbierende Bleichmittel.

Die große Klasse der hierher gehörigen Körper würde man besser als Entfärbungsmittel bezeichnen, da sie den Farbstoff nicht chemisch verändern, sondern nur physikalisch auf Grund ihrer starken Oberflächenanziehung wegnehmen. Sie haben kolloiden Charakter und besitzen demgemäß eine außerordentlich große Oberfläche. Ein Hauptvertreter ist die Fullererde, ein Aluminium-Magnesiumhydrosilicat. Sie wurde früher vom Auslande bezogen, ist aber jetzt auch in Lagerstätten bei Fraustadt i. Schl. gefunden worden. Sie kommt sowohl als Korn als auch als Pulver von verschiedener Feinheit in den Handel und dient zum Bleichen vegetabilischer und mineralischer Öle und Fette.

Zu erwähnen wäre hier auch die Holzkohle und die durch Erhitzen tierischer Substanzen unter Luftabschluß erhaltene Tierkohle mit ihren Unterarten, der Blutkohle und der Knochenkohle, welche letztere noch in der Zuckerraffination eine große Rolle spielt.

¹ „Palatinit“ *BASF* ist zinkstaubhaltiges Hydrosulfit; es ist in Lösung beständiger und eignet sich daher besonders für Bäder, die laufend gebraucht werden.

² Das entsprechende Aceton-Hydrosulfit beschreibt das *D. R. P.* 162875 (*M. L. B.*).

³ Die W-Marken (für Wolle) enthalten ZnO als weißes Pigment. *D. R. P.* 166783 (*Cassella*). Spezialmarken von erhöhter Ätzwirkung enthalten Katalysatoren oder sie sind Anilin- (*D. R. P.* 188837, 192243 und 197929) (*Ciba*) oder Xylidinformaldehydhydrosulfit (Rodogen, *M. L. B.*). Die X-Marken enthalten Lithopone als Pigment.

⁴ Abhandlung der *BASF*. Indigo rein S. 14; Zeitschrift f. d. ges. Textilind. 1912, 1142; s. a. E. BOSSHARD und W. GROB, Methoden zur Analyse von Hydrosulfit, *Ch. Ztg.* 1913, 423 und 437.

B. Bleichung verschiedener Stoffe.

Mit Hilfe der beschriebenen Bleichmittel wird der Bleichprozeß in einer dem betreffenden Stoffe angepaßten Weise vorgenommen. Die Natur des zu bleichenden Stoffes ist ausschlaggebend für die Wahl des Bleichmittels, je nachdem oxydierend oder reduzierend, sauer oder alkalisch gebleicht werden darf. Es mögen nun im folgenden einzelne Materialien unter Angabe der einzuschlagenden Bleichmethode besprochen werden¹.

1. Badeschwämme. Nach GAWALOWSKI reinigt man die Schwämme durch Einlegen in lauwarme, dünne Sodalösung, wäscht sie nach einiger Zeit gut aus, säuert zuletzt mit sechsfach verdünnter Schwefelsäure ab und geht auf 10% ige Calciumsulfidlösung. Nach vollzogener Bleichung ist gründlich zu spülen.

KÖNIGSWARTER & EBELL, Chemische Fabrik, Linden vor Hannover, schlagen im Gegensatz hierzu Wasserstoffsuperoxydbleiche vor nach folgender Vorschrift: Zunächst werden die Schwämme 12–24 Stunden in Salzsäure (5 T. 21° Bé. auf 100 T. Wasser) eingelegt, um kohlen sauren Kalk und Eisenoxyd zu entfernen. Stockrote Schwämme werden in vierfach verstärkte Salzsäure eingelegt. Nach gründlichem Spülen werden die Schwämme etwa 48 Stunden in Wasserstoffsuperoxyd, dem 22½ g Salmiakgeist von 20° Bé. = 0,935 spez. Gew. auf das l beigemischt sind, bei 20° gebleicht. Die während des Bleichens öfter bewegten Schwämme werden schließlich gut ausgedrückt und möglichst am Sonnenlicht getrocknet.

Nach einer dritten Vorschrift werden die rohen Schwämme zunächst durch anhaltendes Klopfen vom anhaftenden Sande befreit, darauf mehrmals in lauwarmem Wasser geknetet, bis dieses rein abläuft, und etwa ¼ Stunde in Kaliumpermanganatlösung, 15½ g im l, eingelegt. Nun wird abgepreßt und in einem 13½ g Salzsäure und 6¾ g Oxalsäure im l enthaltenden Bade der Braunstein gelöst, gut gespült, getrocknet, in eine Mischung von 1 T. Milch und 3 T. Wasser gelegt und wieder getrocknet².

2. Darmsaiten. KÖNIGSWARTER & EBELL geben folgende Vorschrift: Zunächst werden alle Unreinigkeiten, insbesondere fettige Bestandteile, abgeseift. Die Seife ist durch gutes Spülen mit weichem Wasser gründlich zu entfernen. Darauf bleicht man entweder in dem auf S. 665 beschriebenen Wasserstoffsuperoxydbade bei 34° — das Erwärmen geschieht durch Dampf mittels einer Bleischlange —, wäscht zum Schluß mit weichem Wasser und trocknet an der Luft, oder man ahmt die Rasenbleiche nach, indem man Wasserstoffsuperoxyd schwach ammoniakalisch macht, so daß rotes Lackmuspapier eben gebläut wird, und hängt die mit diesem Bade getränkten und dann ausgedrückten Darmsaiten zum langsamen Trocknen in bewegter Luft auf. Nötigenfalls wird die zweite Methode ein- bis zweimal wiederholt.

3. Elfenbein. Nach Angaben des Patent- und techn. Bureaus von R. LÜDERS in Görlitz wird Elfenbein ½ Stunde in eine etwa 0,4% ige Lösung von Kaliumpermanganat eingelegt, gespült und nach Entfernung des Braunsteins durch 10% ige Oxalsäurelösung wieder gespült. Je nach dem erforderlichen Bleichgrade wird das Verfahren ein- oder zweimal wiederholt. Schließlich legt man das Elfenbein in eine heiße mit Kleie versetzte Kalkmilch, reibt nach einiger Zeit mit trockenem Sägemehl ab und trocknet im Sonnenlicht nach.

¹ Die folgenden Vorschriften sind zum Teile dem chemisch-technischen Rezepttaschenbuch von Dr. MAX VON WALDHEIM, Hartlebens Verlag, Wien, und dem Buche „Bleich- und Detachiermittel der Neuzeit“ von Prof. MAX BOTTLE, Ziemssens Verlag, Wittenberg, entnommen, zum Teil verdanke ich sie den liebenswürdigen Privatmitteilungen der betreffenden Firmen.

² BERSCH, Chemisch-technisches Lexikon, 2. Aufl., 680.

Dagegen empfehlen KÖNIGSWARTER & EBELL neutrale Wasserstoffsuperoxydbleiche, da Elfenbein sowohl durch saure, als auch alkalische Flüssigkeiten angegriffen werde. Das Elfenbein wird in eine Wasserstoffsuperoxydlösung eingelegt, die mit Ammoniak nur so weit abgestumpft wurde, daß rotes Lackmuspapier noch nicht angebläut wird, und bei 30–34° 24 Stunden darin gelassen. Es folgt ein zweites Bleichbad von gleicher Zusammensetzung. Nachdem die Ware 12 Stunden bei 20° hierin verweilt hat, wird sie langsam und möglichst im Sonnenlicht getrocknet.

Nach CLOEZ legt man Elfenbein in eine mit Terpentinöl gefüllte Glaswanne und setzt es 3–4 Tage dem Sonnenlichte aus. Oder man behandelt es mit einer Mischung von 1 T. Terpentinöl und 3 T. Alkohol.

Nach BORNTÄGER wird durch Schütteln mit Äther oder Benzin ein ätherisches Wasserstoffsuperoxyd von bis zu 50 Vol.-% hergestellt; H_2O_2 geht in den Äther bzw. das Benzin über. Mit dieser ätherischen, im Scheidetrichter abgetrennten Lösung von H_2O_2 behandelt man das Elfenbein, wobei gleichzeitig das Fett herausgelöst und das Elfenbein gebleicht wird. Das Verfahren ist teuer.

4. Faserstoffe. Für die pflanzlichen Gespinnstfasern und Papier beherrscht die Chlorbleiche das Feld. Von anderen oxydierenden Bleichmitteln spielen Permanganat und Perborat eine bescheidene Rolle, reduzierende Bleichmittel sind wirkungslos. Die praktische Ausführung ist unter Gespinnstfasern, Papier beschrieben¹.

Die Kunstseide² schließt sich in ihrem Verhalten Bleichmitteln gegenüber ganz den pflanzlichen Gespinnstfasern an. Nur zieht man dem Chlorkalk gern die Chlorsoda vor, um den Glanz nicht durch Kalkabscheidung zu beeinträchtigen. Vor dem Chlorieren passiert man durch ein Seifenbad oder Soda (5% vom Gewicht der Ware) bei 40°, geht von der Seife auf Chlorsoda 2° Bé. 1 Stunde, wäscht, säuert mit 5% Salzsäure, wäscht wieder und gibt ein 2%iges 50° warmes Seifenbad. Dem letzten Waschwasser setzt man Ultramarin zu und für weichen Griff etwas Turkonöl³.

Für die tierischen Gespinnstfasern sind die reduzierenden Bleichmittel ausschlaggebend, ferner die Sauerstoffbleichen mit Wasserstoffsuperoxyd, Perborat, während die Chlorbleiche infolge eintretender Chlorierung völlig versagt. Die Ausführungen im einzelnen sind unter den betreffenden Artikeln zu finden.

Besondere Erwähnung verdient nur die eigentümliche Bleichmethode für gelbe Soupleseide mittels salpetriger Säure⁴.

5. Federn. Zuvor müssen sie von etwaigem Fettgehalt, Staub u. dgl. befreit werden. Dies kann geschehen entweder durch ein zweimaliges Baden in Petroleumbenzin, in dem die Federn während 3–4 Stunden von Zeit zu Zeit bewegt⁵ werden, um schließlich bei mäßiger Wärme an der Luft getrocknet zu werden, oder (u. zw. besonders bei getragenen, verworrenen Federn) durch Einweichen in lauwarmem Wasser, Ausbreiten auf einer glatten Unterlage und Waschen mittels eines leinenen Bausches mit einer kalten 2½%igen Talgseifenlösung, worauf in lauwarmem Wasser gespült, leicht abgedrückt und zwischen reinen Leinen ausgebreitet wird; sind die Federn nahezu trocken, so werden sie durch Streichen über die scharfe Seite eines Messers gekräuselt und vollends an warmer Luft getrocknet.

¹ Über das Bleichen von Jute s. *Färb. Ztg.* 1907, 208.

² Das Bleichen von Nitroseide beschreibt A. DULITZ, *Ch. Ztg.* 1911, Heft 21.

³ Zeitschr. f. d. ges. Text.-Ind. 1913, 879.

⁴ *Färb. Ztg.* 1909, 313; über Tussah-Bleiche s. S. 662 (unter Bariumsuperoxyd), 669 (unter Blankit) und *Färb. Ztg.* 1911, 277.

⁵ Doch darf die Fiederung nicht verwirrt werden.

Die Bleichung kann mit Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd vorgenommen werden.

Nach KÖNIGSWARTER & EBELL werden im ersteren Falle für 5 *kg* Federn 20 *l* Wasserstoffsuperoxyd mit Salmiakgeist schwach alkalisch gemacht, die gewaschenen Federn etwa 24 Stunden eingelegt und bei 35–40° öfter bewegt.

Im zweiten Falle werden 375 *g* Bittersalz in 25 *l* kalten Wassers gelöst, 175 *g* Natriumsuperoxyd eingerührt, die Federn etwa 24 Stunden in dem kalten Bade liegen gelassen und öfter bewegt. Die gebleichten Federn werden mit Wasser gespült und 1–2 Stunden in eine 1/4% ige Lösung von Weinsäure oder Oxalsäure eingelegt. Zum Schluß wird wieder gespült. Das Bleichen hat in Holz- oder Tongefäßen zu erfolgen. Berührung mit Metallen ist zu vermeiden.

Das Trocknen der Federn geschieht am besten in der Weise, daß nach dem Spülen in Wasser ein Bad von Alkohol gegeben und dann in warmer Luft aufgehängt wird. Zum Schluß wird über einer Messerschneide gekräuselt.

6. Felle. Dem Bleichen muß eine Vorbehandlung vorangehen. Schaffelldecken werden zunächst gewaschen, geschleudert und mit Alaun, Kochsalz, Soda und Seifenlösung gegerbt. Dann werden sie auf Holzrahmen gespannt und gestreckt.

Zum Bleichen kann man sich des Wasserstoffsuperoxyds bedienen, wie S. 674 unter „Haare“ beschrieben, oder man legt bei 30° in eine 1% ige Permanganatlösung, der man eine Bisulfitlösung von 2–3° *Bé.* folgen läßt¹. Drittens kann man auch erst mit Wasserstoffsuperoxyd und im Anschluß daran mit Kaliumpermanganat bleichen.

Die Felle sollen nicht zu lange in den Flüssigkeiten verweilen. Zum Schluß wird mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und gründlich gespült.

Am schonendsten ist die Rasenbleiche, die aber auch nicht bis zur Fäulnis der Haut getrieben werden darf. Auch das Bleichen in der Schwefelkammer ist empfohlen worden. Doch dürfte sich nach keiner der beschriebenen Methoden ein volles Weiß erzielen lassen².

7. Fette, Öle. Neben der Chlor-, Ozon-, Sonnen- und Permanganatbleiche hat hier die Bleichung mit Silicaten Wichtigkeit. Namentlich die Florida-Bleicherde sowie die S. 670 erwähnte Fullererde, die dem auf 60–80° erwärmten Öle beigemischt werden. Man läßt dann durch eine Filterpresse gehen und belebt den Rückstand wieder durch trockene Destillation oder durch Extraktion des Rückstandes. Über die nähere Ausführung sowie über die Anwendung besonderer Bleichverfahren s. Abschnitt Fette und Öle.

Hier sei noch erwähnt das von A. METZ und PH. CLARKSON aufgefundenene Hydrosulfitbleichverfahren³. Man rührt z. B. 100 T. Maisöl in einer Lösung von 7 1/2 T. Hydrosulfit in 300 T. Wasser 10 Stunden im geschlossenen Gefäß um und läßt absitzen; oder 100 T. Leinöl mit 10 T. Hydrosulfit in 200 T. Wasser; oder 100 T. Samenöl mit 5 T. Hydrosulfit NF in 300 T. Wasser gelöst bei 70° C.

Hierher gehört auch das Verfahren mit Benzoylsuperoxyd, das den Vorteil der Löslichkeit in Fetten und Ölen bietet.

8. Haare, Borsten. Dem Bleichen muß ein gründliches Waschen bzw. Entfetten mit warmer neutraler Seife oder Ammoniak vorangehen. Man kann zu diesem Zwecke die Haare auch mehrere Stunden in ein 40° warmes, 1–2 *g* Krystallsoda enthaltendes Bad einlegen.

¹ F. BELTZER, *Rev. génér. mat. col.* XI, 321, 388; XII, 20, *Färb. Ztg.* 1908, 307.

² Man greift daher vielfach zu der Unsitte der Bleisalzimprägnierung.

³ *Revue de Chemie Ind., Paris, und Bayr. Ind. u. Gewerbeblatt* 1907.

Danach wird gespült und mit Wasserstoffsuperoxyd gebleicht, das den Glanz und die Haltbarkeit des Haares am wenigsten schädigt. Man legt die Haare in einem hölzernen, irdenen oder gläsernen Gefäß in schwach ammoniakalisch gemachtes Wasserstoffsuperoxyd bei 20° für 24–48 Stunden. Man bewegt ab und zu, sorgt aber im übrigen durch Beschweren mit einem Holzdeckel, daß die Haare immer von der Flüssigkeit bedeckt sind. Man setzt das Bleichen auf frischen Bädern fort, bis die gewünschte Wirkung eingetreten ist. Dabei überzeugt man sich immer davon, daß das Bad auch schwach ammoniakalisch ist, und stellt nötigenfalls durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak die alkalische Reaktion wieder her. Am besten geschieht dies jeweils am Morgen, während des Nachts die Bäder nicht zu scharf stehen sollen. Schließlich werden die Haare abgedrückt, zweimal in reinem Wasser gespült und $\frac{1}{4}$ Stunde in Essigsäure, 10 g 50%ige Essigsäure im 1 Wasser, eingelegt. Danach werden sie gespült und an der Luft getrocknet.

Manchmal werden die Haare noch Nachbehandlungen vor dem Trocknen unterworfen. So taucht man sie in eine alkoholische Lösung von etwas Glycerin und Öl, um sie geschmeidig zu machen. Oder man deckt den zurückgebliebenen gelblichen Stich durch Anfärben der alkoholischen Lösung mit etwas Spritblau.

Die einzelnen Haarsorten bleichen sich verschieden, je nach der Art der in ihnen enthaltenen Farbstoffe. Ein volles Weiß wird sich nur in den seltensten Fällen erzielen lassen. An Stelle von Wasserstoffsuperoxyd läßt sich selbstverständlich auch Natriumsuperoxyd oder Perborat verwenden unter Berücksichtigung des auf S. 663 und 667 Gesagten. Vor anderen Bleichmethoden aber ist zu warnen, da sie meist eine Schwächung des Haares im Gefolge haben¹.

Das lebende Haar läßt sich nur blondieren, d. h. es wird, nachdem es durch Waschen gut entfettet ist, mit der ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyd-Lösung befeuchtet und antrocknen gelassen. Dies wird so lange wiederholt, bis das gewünschte Goldblond erreicht ist. Die Firma KÖNIGSWARTER & EBELL bringt für diesen Zweck ein besonders geeignetes Wasserstoffsuperoxyd auf den Markt.

9. Hausenblase. Diese feinste Art des Fischleims, die gewaschene und getrocknete innere Haut der Schwimmblase vom Hausen oder Stör, wird nach der unter Leim weiter unten angegebenen Methode gebleicht.

10. Holz. Die in den Zellen abgelagerten Farb- und Extraktivstoffe lassen sich nach den beiden folgenden Methoden beseitigen:

Nach KÖNIGSWARTER & EBELL wird 1 l käufliches Wasserstoffsuperoxyd mit 20 g Salmiakgeist vom spez. Gew. 0,91 ammoniakalisch gemacht und das Holz, sei es als Platte oder als Ornament, bei 17–20° hineingelegt. Von 10 zu 10 Stunden werden 5 g Salmiakgeist nachgegeben und gut vermischt. Nach 3–5 Tagen nimmt man heraus und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur².

Dunkle Hölzer bleicht man nach VON WALDHEIM folgendermaßen: Man bereitet sich eine Chloralkalilösung durch Einrühren von 60 g Chlorkalk in eine Lösung von 30 g Soda und 25 g Pottasche in 1 l Wasser, läßt absitzen und hebert die klare Lösung ab. Man legt das Holz für $\frac{1}{2}$ –1 Stunde in die klare Bleichlauge ein, oder man streicht letztere mit einem Schwamme auf und spült schließlich.

11. Horn läßt sich nach den für Darmsaiten oder nach der von BORNTRÄGER für Elfenbein angegebenen Methode bleichen (S. 671 und 672).

12. Knochen, Schädel. Knochen lassen sich mit Terpentinöl oder mit Wasserstoffsuperoxyd bleichen.

¹ Zeitschr. f. d. ges. Text.-Ind. 1913, 1011.

² Das gebleichte Holz erhält zugleich hohe Resonanzkraft und eignet sich außerdem zum Imprägnieren mit Fetten, Lacken und Firnissen.

1 *kg* Terpentinöl wird mit 20 *l* Wasser geschüttelt, die Knochen 8 Tage lang in diese Emulsion eingelegt und auf in Rahmen eingespannten Netzen täglich damit übergossen. Die Bleichung findet unter der Einwirkung von Licht und Luft statt. Nach einem anderen Verfahren werden die gut ausgekochten Knochen mit Terpentinöl übergossen und 10 Stunden stehen gelassen. Danach wird herausgenommen, mit grüner Schmierseifenlösung gekocht, gewaschen und auf Brettern an der Luft getrocknet¹.

Die Wasserstoffsuperoxydbleiche ist dieselbe wie für Elfenbein, von KÖNIGSWARTER & EBELL empfohlen (S. 672). Nur müssen die Knochen vorher von Fett und anhängenden Fleischteilen befreit werden unter Zuhilfenahme von Sodawasser oder Benzin. Auch die BORNTRÄGERSche Methode (S. 672) kann angewandt werden.

13. Leder läßt sich nach dem Verfahren von BORNTRÄGER mit schwefliger Säure bleichen. Zunächst müssen Tannin und Fett entfernt werden, indem man 1 Stunde mit Benzin bei 40° digeriert. Das Benzin wird abgegossen und, soweit es noch anhaftet, durch Erwärmen im Wasserbade verdunstet. Nun legt man in eine Lösung von schwefliger Säure ein und erhält ein hellrosaweißes Produkt, das nach dem Spülen vorsichtig getrocknet wird.

An Stelle des Benzins kann auch Waschen mit Seifenlösung treten; die schweflige Säure kann auch durch Wasserstoffsuperoxyd ersetzt werden. Im letzteren Falle geschieht die Anwendung nach den für Darmsaiten, S. 671, angegebenen Verfahren.

Von dem Charakter der Gerbung hängt es ab, ob und inwieweit eine Bleichung des Leders erzielt werden kann. Es sei deshalb auf den Artikel Leder verwiesen. Orientierend sei bemerkt, daß Sämisch- und glacégare Leder durch Natur- oder Kunstbleiche zu einem vollen Weiß gebracht werden können, wobei letztere durch Kaliumpermanganat unter Nachbehandlung mit schwefliger Säure oder durch Wasserstoffsuperoxyd bewirkt werden kann. Die Farbe des lohgaren Leders ist wesentlich durch die Art des benutzten Gerbmittels bedingt, zumal letzteres unter dem Einfluß von Licht, Luft und Feuchtigkeit stark nachdunkelt. Aus diesem Grunde ist für lohgares Leder die Rasenbleiche nicht angezeigt. Eine Aufhellung des Farbtons läßt sich aber vielfach durch Behandeln mit schwefliger Säure oder durch vorsichtige Behandlung mit Hypochloriten erreichen.

14. Leim wird nach dem patentierten Verfahren der BASF mit Decrolin, basischem Zinkformaldehydsulfoxylat, gebleicht. Das Natriumsalz, Rongalit, eignet sich nicht, da bei Anwesenheit von Metallsalzen zu leicht Zersetzung des Bleichmittels unter Graufärbung eintreten könnte. Die Leimbrühe wird im Siedekessel auf etwa 100° erhitzt und das mit Wasser zum Brei angeteigte Zinksalz eingerührt. Man rechnet 2 *kg* auf einen Sud, der etwa 1000 *kg* fertige Leimgallerte gibt. Bereits nach wenigen Minuten tritt Aufhellung ein. Unter Umständen empfiehlt sich ein Säurezusatz. Die weitere Verarbeitung ist die gewöhnliche. Vgl. auch Gelatine.

15. Pelze. Pelze werden nur sehr selten gebleicht. Man verwendet die unter Felle angegebenen Methoden.

16. Rohr s. Stuhlrohr, S. 678.

17. Schellack. Der Schellack des Handels ist nach Farbe und Qualität sehr verschieden. Gewonnen wird er aus dem auf den Zweigen indischer Gewächse durch die Lebenstätigkeit der Gummilackschildlaus entstehenden Harz, nachdem der

¹ BERSCH, Chemisch-technisches Lexikon. S. 385.

darin enthaltene Farbstoff „Lackdye“ mit Wasser ausgezogen wurde. Der Rückstand wird getrocknet, geschmolzen und durch Drahtgeflecht geseiht.

Das Bleichen geschieht entweder durch grob gepulverte, mit Salzsäure ausgezogene Knochenkohle nach ELSNER, indem man die alkoholische Schellacklösung mehrere Tage, damit vermischt, am Licht stehen läßt und filtriert, oder mit Alkalihypochlorit. Im letzteren Falle läßt man zuvor mit Äther ein wenig quellen, da sonst nach dem Bleichen die Löslichkeit in Alkohol erschwert würde.

Man kann den Schellack auch gelöst der Chlorbleiche unterwerfen. Z. B. gießt man die 40° warme alkoholische Lösung unter Umrühren in frisch bereitetes Chlorwasser; der abgeschiedene Schellack wird durch ein Tuch geseiht, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Oder man löst den Schellack und 0,4 T. kryst. Soda in 12–15 T. Wasser heiß auf, filtriert durch Leinwand und gibt eine Chlorsodalösung hinzu, die durch Vermischen von 1 T. Chlorkalk und 1 T. kryst. Soda in 20 T. Wasser und Abfiltrieren erhalten wurde. Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert, bis sich die ersten Krümel von Schellack ausscheiden. Man läßt noch 2–3 Tage stehen. Dann ist die Bleichung vollendet, und der Schellack wird durch konz. Salzsäure ausgefällt, tüchtig gewaschen und zusammengeschmolzen. Sollte der ausgefällte Schellack noch gelb erscheinen, so wäscht man erst nach mehreren Stunden und legt nötigenfalls schließlich noch in Chlorwasser ein.

Nach SAUERWEIN werden 2½ kg Schellack in 60 l 1,66%iger Sodalösung gelöst und mit 60 l Chlorsoda vermischt, die aus 3 kg Chlorkalk mit Soda bereitet wurden. Man fügt so viel Salzsäure hinzu, bis sich der entstandene Niederschlag eben wieder löst, und läßt 2 Tage am Sonnenlicht stehen. Dann wird filtriert, 50 g schwefligsaures Natrium und so viel Salzsäure hinzugefügt, daß alles Harz gefällt wird. Dieses wird gewaschen, unter Wasser geschmolzen und zu Stangen ausgerollt.

WITTSTEIN vermischt eine Lösung von 1 kg braunem Schellack in Alkohol mit einer Chlorpottaschelösung, die durch Verteilen von 1 kg Chlorkalk in 4 l Wasser, Fällen mit Pottaschelösung und Abfiltrieren erhalten wurde. Nach ½ Stunde wird das Harz mit Salzsäure gefällt, gewaschen und unter Wasser geschmolzen¹.

Nach dem D. R. P. 205472 von DAUM, Köln, setzt man dem Schellack zum Entfärben Fette in heißer, wässriger Emulsion zu und entfernt diese durch Extraktion oder auf andere Weise wieder.

Z. B. emulgiert man 600 g Cocosfett durch schnelles Rühren in heißem Wasser, schüttet 10 kg Stocklack oder dunklen Schellack hinzu und vermischt beides durch Rühren und Kochen. Dann gießt man den Schellack aus, läßt erkalten und schöpft etwa überstehendes Fett ab. Der erhärtete Schellack wird zerkleinert, gut getrocknet und das zugesetzte Fett zugleich mit den färbenden Substanzen entfernt. Dies geschieht entweder durch Absitzenlassen der 25%igen alkoholischen Lösung in der Wärme, wobei sich Schmutz und Fett abscheiden, oder durch Filtration dieser Lösung nach dem Erkalten oder durch Filtration einer erkalteten Lösung von 1 kg Schellack in 5 l Wasser, dem 150 g calc. Soda oder 400 g Borax zugesetzt wurden, oder durch Extraktion des Fettes und eines Teils des im Schellack enthaltenen Wachses mit Benzin unter mäßiger Erwärmung.

18. Seife. Seifen werden oxydierend und reduzierend gebleicht, s. auch Seife.

Den ersteren Weg schlägt das D. R. P. 200684 der VER. CHEM. WERKE A.-G., Charlottenburg, ein. Diese Firma bringt Persulfate und Perborate unter dem Namen „Palidol“ in den Handel und setzt sie zum Bleichen von Seifen während der Verseifung zu. Kalium- und Natriumpersulfat wird hauptsächlich zum Bleichen von Kernseife, Ammoniumpersulfat zum Bleichen von Salmiak-Terpentinseife, bei denen ein schwacher Ammoniakgeruch erwünscht ist, verwandt.

¹ BERSCH, Chem.-techn. Lexikon, S. 660.

Der zweiten Methode dient das Decrolin und das Blankit der *BASF*. Von ersterem werden $\frac{1}{4}\%$, in heißem Wasser gelöst, gegen Ende des Siedens der Seife beigelegt; von letzterem werden 0,2–0,3% entweder in feiner Verteilung über den siedenden Seifenleim verstreut oder in 10%iger Lösung, mit Natronlauge versetzt, der siedenden Seife vor dem Auskernen beigelegt.

19. Stärke. Völlig kleberfreie Stärke ist schneeweiß; gewöhnliche Stärkesorten dagegen werden durch einen Bleichprozeß marktfähiger. Dieser kann mit Chlorkalk oder mit Wasserstoffsuperoxyd oder mit beiden zusammen ausgeführt werden.

Die Wasserstoffsuperoxydbleiche wird in der Weise vorgenommen, daß $\frac{1}{2}$ –1% der käuflichen Lösung dem von Kleber und Unreinigkeiten möglichst befreiten Stärkebrei beigemischt wird, worauf möglichst langsam getrocknet wird, s. auch Stärke.

20. Stroh, Holzbast. Das Stroh kommt lose oder geflochten, z. B. als Teppich oder Strohhut, zum Bleichen. Die lose Form erfordert besondere Aufmerksamkeit, da die Faser weder brechen, noch sich spalten darf. Lose Fasern werden daher am besten in langen, viereckigen Kufen gebleicht, um sie möglichst zu schützen, während Geflechte auch in runden Kesseln bearbeitet werden können.

Vor der Bleiche muß das Stroh sehr gut genetzt werden. Zu diesem Zweck legt man 12 Stunden in kochendes Wasser, dem man wohl auch etwas Soda zusetzt. Dabei wird das Material durch ein Gestell aus Holzlatten oder ein Geflecht aus Kupferdraht beschwert und untergetaucht.

Die nun folgende Bleiche kann nach den verschiedensten Methoden vorgenommen werden. Die Chlorkalkbleiche findet allerdings hauptsächlich auf Holzbast Anwendung, weniger für eigentliches Stroh.

Nach *ARTUS* wird 3 Stunden in warmes Wasser eingelegt, 5–6 Stunden in Sodalösung 48° erwärmt und 1 Stunde in ein aus 4% Chlorkalk bereitetes Bad eingelegt. Dann wird dem Chlorbade 1% Salzsäure, mit der 80fachen Menge Wasser verdünnt, zugegeben. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wird herausgenommen und in 4% Soda, gelöst in der 100fachen Menge Wasser, gewaschen und schließlich gespült.

Nach *KURRER* wird mehrmals in kochend heißes Wasser 24 Stunden lang eingelegt, bis das Wasser nicht mehr angefärbt wird. Dann folgen 3 heiße Sodabäder zu 24, 16 und 12%. Danach wird heiß gespült, hierauf gechlort, mit schwefliger Säure behandelt und schließlich gewaschen.

Häufiger wird Stroh geschwefelt. Dies kann entweder in der Schwefelkammer oder in wässriger Lösung von schwefliger Säure geschehen. Die Fasern werden auf ein warmes Seifenbad¹ gestellt, geschleudert und für 12 Stunden in die Schwefelkammer gebracht. Dann werden sie gespült, mit Schwefelsäure schwach abgesäuert, wieder gespült und zum Trocknen verhangen. Geht man in wässrige schweflige Säure ein, so muß die Seife vorher aus dem Stroh durch Wasser ausgewaschen werden. *BELTZER*² verwendet 1 l Natriumsulfit 35° *Bé.* auf 10 l weiches Wasser. Das Bad bleicht zwar in der Kälte langsamer, erhält aber das Stroh glänzender und weicher, als wenn bei 70° gebleicht wird. Die Temperatur soll daher nicht über 40° genommen werden.

Nach dem patentierten Verfahren der *BASF* löst man 10 g Natriumhydro-sulfit, 5 g Natriumphosphat und 3 g calc. Soda im l kalten Wassers, legt das Stroh

¹ Hierzu verwendet man gern eine Seife, die aus Kaliseifenleim mit Natronlauge und Kochsalz abgeschieden und in noch weichem Zustande mit $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes Natriumsulfit versetzt wird.

² *Rev. génér. mat. col.* 1910, 99 und 134.

ein, erwärmt langsam auf 60–70°, hält auf dieser Temperatur 12 Stunden, läßt abkühlen, spült gründlich, stellt auf Oxalsäure, 2 g im l, bei 30–40°, spült und trocknet.

Wasserstoffsuperoxyd empfehlen KÖNIGSWARTER & EBELL nach dem für „Holz“ angegebenen Verfahren. WINTER¹ empfiehlt, die Lösung bis auf etwa 1% zu verdünnen und bei 35–40° schwach ammoniakalisch zu verwenden. Nach 12 Stunden soll der gewünschte Bleicheffekt erzielt sein.

Die Permanganatbleiche läßt sich ebenfalls gut für Stroh verwenden. Man legt 6 Stunden in laue Seifenlösung, spült und legt in 1% ige Permanganatlösung. Nach 15 Minuten geht man in ein Bad ein, das 65 g unterschwefligsaures Natrium im l enthält, und fügt nach dem Einlegen 83 g Salzsäure auf das l hinzu. Darauf wird gespült und getrocknet.

Den besten Bleicheffekt dürfte die von BELTZER empfohlene abwechselnde Behandlung mit Bisulfit, Wasserstoffsuperoxyd und Hydrosulfit ergeben. BELTZER läßt auf das oben beschriebene Bisulfitbad eine 5–6tägige Behandlung mit 4–6 vol.-% igem Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte und schwach sauer folgen. Die saure Reaktion wird dem Bade erteilt durch saure Bestandteile, die von dem Stroh abgegeben werden. In der Zeitdauer von 6–48 Stunden steigt der Säuregehalt von 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallaugeverbrauch für 10 ccm des Bades auf 9 ccm (Phenolphthalein als Indikator). Je saurer die Reaktion wird, umso höher soll die Temperatur gesteigert werden, so daß man, mit 30° beginnend, nach 48 Stunden mit 70° aufhört. Man läßt bei dieser Temperatur noch 1 Tag liegen, spült und stellt 1 Tag lang auf Oxalsäure, 2–5 g im l bei 40°. Das gründlich gespülte Stroh gelangt nun auf das Blankitbad, 10 g im l bei gewöhnlicher Temperatur 2–3 Tage lang. Hierbei ist besonders wichtig, die Abscheidung von Schwefel zu vermeiden. Dieser Übelstand kann vorkommen, wenn die Oxalsäure nicht gründlich ausgewaschen wurde, oder, wenn beim Ausgehen aus dem Blankitbade vor dem Einlegen in das nun folgende Oxalsäurebad, 2 g im l bei 40° einen Tag lang, nicht gut gespült wurde. Der erwähnte Übelstand soll sich durch Behandlung des durch Schwefelabscheidung fleckig gewordenen Strohs in 10% iger Bisulfitlösung bei 70°, darauf folgendes Spülen, Passieren einer verdünnten Sodalösung und Schwefeln in der Schwefelkammer wieder gut machen lassen. Er soll sich auch durch geringe Zusätze von Natriumsulfit oder Soda oder Ammoniak zum Blankitbad vermeiden lassen. In dem auf das Blankit folgenden Oxalsäurebade kann auch mit Methylenblau oder Nilblau gebläut werden. Den Beschluß kann noch ein schwaches Soda-bad und die Schwefelkammer machen, doch sind die beiden letzten Behandlungen meist nicht mehr nötig, da das Weiß den höchsten Ansprüchen genügt.

Das angegebene Verfahren nach BELTZER bezieht sich auf Chinastroh. Japanstroh läßt sich leichter bleichen, erfährt aber auch eine abgekürzte Bleichbehandlung, weil es empfindlicher ist.

21. Stuhlrohr. Dem Bleichen geht die Entkieselung voran, die in den 4 Stuhlrohrfabriken Deutschlands durch Aufschließen mit 1–2% iger Flußsäure vorgenommen wird. Durch Scheuern mit Sand werden zunächst Bastüberbleibsel entfernt. Minderwertiges weiches, leicht knickendes Rohr wird für die „Korbrohr“- und „Ziehrohr“-Fabrikation ausgeschieden, das feste Rohr für die Flechtrohrfabrikation bestimmt. Der mehrstündigen Behandlung mit Flußsäure folgt die Entsäuerung mit Sodalösung über Nacht.

¹ Färb. Ztg. 1913, 458.

Gebleicht wird mit Hypochloritlösung, Chlorsoda entweder aus Chlorkalk oder besser durch Elektrolyse. Der Gehalt des Bades an aktivem Chlor wird so gehalten, daß 1 ccm 1–1½ ccm 1/10-Normalthiosulfat verbraucht. Das Bad soll alkalisch sein, etwa 1/10-normal. Zu diesem Zwecke versetzt man mit Soda, Natriumbicarbonat oder Ätzkalk. Nach 3 Stunden wird herausgenommen, das Bad auf seine Zusammensetzung kontrolliert und unter Umpacken wieder eingelegt. Nach abermals 3–5 Stunden wird gespült und im Freien getrocknet. Treten dabei kalkige Stellen auf, so wird in der Trockenstube bei 40° getrocknet. Dadurch gewinnt das Rohr den gewünschten gelblichen Ton, der durch das folgende Schwefeln über Nacht noch lebhafter wird.

Das Rohr wird dann nach der Farbe sortiert. Das Flechtrohr wird durch Entrinden von dem Rohrinieren, dem „Peddig“ oder „Peddy“, getrennt. Durch Schneiden und Hobeln wird das durch die Flußsäurebehandlung matt gewordene Rohr geplättet, gegläntzt und geschmeidig gemacht. Auch läßt man zu letzterem Behufe die Stangen vor dem Schneiden über Speckstein laufen¹.

22. Wachs. Das Bleichen des Wachses kann ähnlich, wie unter „Fette, Öle, Paraffin“ beschrieben, mit Fullererde geschehen. Nach dem A. P. 883661 von WEINGÄRTNER rührt man in bei 130° geschmolzenes Wachs 10% Fullererde ein, und erhöht die Temperatur allmählich auf 170°. Das noch heiße, gebleichte Wachs wird nach ½ Stunde von dem tiefschwarzen Rückstand abfiltriert oder abgeschleudert. Der letztere enthält noch 40–50% Wachs. Dieses wird durch Schwefel- oder Tetrachlorkohlenstoff entzogen und vom Lösungsmittel durch Destillation getrennt.

Mit Chlor läßt sich Wachs nicht bleichen, wohl aber mit anderen oxydativen Bleichmitteln, wie Natriumsuperoxyd, Sonnenbleiche oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Damit diese aber angreifen, muß dem Wachs zunächst eine große Oberfläche erteilt werden. Zu diesem Zwecke läßt man das mit Dampf zum Schmelzen gebrachte Wachs durch enge Schlitze auf eine sich halb in Wasser drehende Walze fließen, wodurch es in Form langer dünner Bänder und Späne erstarrt. Soll am Licht gebleicht werden, so setzt man der Wachsmasse etwas Terpentinöl zu.

Oder man legt die Späne in 2–3%iges Wasserstoffsuperoxyd, bewegt einige Stunden bei 30–40°, erhöht dann die Temperatur bis zum Schmelzen des Wachses und rührt noch etwa 1–2 Stunden um. Das Verfahren wird wiederholt, bis der gewünschte Bleichgrad erzielt ist.

23. Zucker. Die Zuckerraffination benutzt zur Klärung des Zuckers entweder die Methode des Deckens der Krystalle mit reiner Lösung oder des Filtrierens durch Kohle (vgl. den Artikel Zucker).

Literatur: E. ABEL, Hypochlorite und elektrische Bleiche. 1905. – J. BERSCH, Chemisch-technisches Lexikon. Hartleben. Wien 1908. – M. BOTTLE, Bleich- und Detachiermittel der Neuzeit. A. Ziemsen. Wittenberg 1908. – EBERT und NUSSBAUM, Hypochlorite und elektrische Bleiche. Wilh. Knapp. Halle 1910. – R. ERNST, Praktische Anleitung zur Bleicherei und Druckerei von Jutestoffen aller Art. Leipzig 1887. – HERZFELD-SCHNEIDER, Die Bleichmittel, Beizen und Farbstoffe. M. Krayn. Berlin 1900, Bd. I. 1905, Bd. II. – V. HÖBLING, Die Fabrikation der Bleichmaterialien. Springer. Berlin 1902. – W. KIND, Das Bleichen der Pflanzenfasern. A. Ziemsen. Wittenberg 1913. – K. JELLINEK, Das Hydrosulfit. 2 Bde. 1911/12. – CARL H. STEINBECK, Bleichen und Färben der Seide und Halbseide. Springer. Berlin 1895. – FRIEDRICH KARL THEIS, Die Strangbleiche baumwollener Gewebe. Krayn. Berlin 1905; Die Breitbleiche baumwollener Gewebe. Krayn. Berlin 1905. – MAX VON WALDHEIM, Chemisch-technisches Rezeptaschenbuch. Hartleben. Wien. – H. WALLAND, Wasch-, Bleich- und Appreturmittel. Springer. Berlin 1913. Ristenpart. .

Bleiessig s. Essigsäure.

¹ JENECKEL *ärb. Ztg.* 1905, 193.

Bleifarben gehören zu den ältesten uns bekannten mineralischen Farben. Als gebräuchliche Schminke wird Bleiweiß schon in den Komödien des ARISTOPHANES erwähnt, „Frauenherrschaft“, Übersetzung DONNER, Verlag Winter 1862, Bd. 3, 352. THEOPHRASTUS im 4. Jahrhundert v. Chr. beschreibt schon die Darstellung von Bleiweiß durch Einwirkung von Essigsäure auf Blei und Nachbehandlung mit Wasser. Mennige oder Minium ist auch vom Altertum her bekannt, wird indes häufig bei alten Schriftstellern mit Zinnober verwechselt. Die gelben Bleifarben haben nie eine große Bedeutung erlangt und finden, abgesehen von einzeltem Gebrauch, in der Kunstmalerei heute keine Anwendung mehr.

Bleiweiß ist bis zum Auftauchen des Zinkweißes (ZnO) Anfang des 19. Jahrhunderts die einzige gute weiße Ölfarbe gewesen und steht auch heute noch trotz Zinkweiß und Lithopone ($ZnS + BaSO_4$) an der Spitze.

Die weißen Bleifarben sind kohlensaure, schwefel- oder salzsaure Bleisalze, die gelben chromsaure oder antimonsaure Salze oder niedere Oxyde des Bleis, die roten und braunen sind höhere Oxyde des Bleis oder auch chromsaure Salze. Die chromsauren Bleiverbindungen werden unter Chromfarben für sich besprochen.

Bleiweiß.

Bleiweiß ist basisch-kohlensaures Blei, welches meist der Formel $2 PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ entspricht, zuweilen aber auch Abweichungen von dieser Zusammensetzung — z. B. $5 PbCO_3 \cdot 2 Pb(OH)_2$ — aufweist. Aus der Formel ersieht man, daß Blei und Kohlensäure die Rohstoffe für das Bleiweiß bilden. Als Blei wird dopp. raff. Weichblei von größter Reinheit genommen; am meisten hat man sich bei der Bleiweißfabrikation vor Verunreinigung durch Eisen zu schützen; die Kohlersäure kann beliebiger Herkunft sein, nur frei von Schwefelwasserstoff.

Darstellung. Wenn über metallisches Blei Kohlensäure geleitet wird, so bildet sich wohl an der Oberfläche des Metalles eine weiße Haut von kohlensaurem Blei, diese schützt aber das darunter liegende Metall vor weiterer Zersetzung. Überdies ist kohlensaures Blei nicht Bleiweiß, unter welchem ausdrücklich nur die basischen Verbindungen zu verstehen sind. Das Wichtigste bei der Herstellung von Bleiweiß liegt also darin, das Blei in eine geeignete lösliche Verbindung überzuführen, aus der es mittels Kohlensäure als basisch-kohlensaures Blei ausgeschieden werden kann. Von den bekannten Lösungsmitteln Salpetersäure und Essigsäure scheidet erstere in der Praxis des höheren Preises wegen aus, so daß die Essigsäure bzw. neutrale essigsaure Salze die Haupthilfsmaterialien für die Bleiweißfabrikation bilden. Es gibt aber, abgesehen von verschiedenen elektrochemischen Verfahren, noch andere Wege, um auch ohne Essigsäure zum Ziel zu kommen.

Da in Deutschland allein ca. 130 Anmeldungen und Patente über Bleiweiß in weiterem Sinn erschienen sind, von denen begreiflicherweise nur ein geringer Bruchteil Bedeutung erlangt hat, so werden hier nur die historisch wichtigsten und heute herrschenden oder zu Bedeutung gelangten Verfahren besprochen und die neuesten ohne Anspruch auf Vollständigkeit erwähnt.

Von verschwindenden Ausnahmen abgesehen, beruht heute die Bleiweißfabrikation in der ganzen Welt auf der Verwendung von Essigsäure bzw. essigsauren Salzen, und man kann hier wieder zwei Gruppen unterscheiden; in der einen und älteren Gruppe wird das Zwischenprodukt, basisch-essigsaures Blei, nicht isoliert, während es in der anderen isoliert, d. h. die Herstellung in zwei Teile getrennt wird, die Lösung von Blei unter Bildung von basisch-essigsaurem Blei, und die Fällung von basisch-kohlensaurem Blei.

1. Das holländische Verfahren ist das uns bekannteste älteste, welches heute noch in großem Maßstabe ausgeübt wird, und gehört wie die folgenden zu der Gruppe, in der in einem Prozeß von Blei zum Bleiweiß durchgearbeitet wird.

In Tontöpfe — Tiegelform — von $1-1\frac{1}{2}$ l Inhalt wird verdünnte Essigsäure gegossen und Blei in dünnen, spiralförmig gebogenen Platten so darüber gestellt, daß es nicht in die Essigsäure hineintaucht. Zu diesem Zwecke sind im Innern des Topfes einige vorspringende Nasen, auf denen das Blei ruht. Der Topf wird lose mit einem Deckel versehen und in gärungsfähige Substanzen, Mist, Gerberlohe oder Treber, eingebettet. Früher in Mistbeeten, werden die Töpfe jetzt in Kammern auf festen Gerüsten in 10–12 Schichten übereinander verstaut, ca. 8–10 000 in einem Raum, der Looge genannt wird. Die umhüllende, feuchte Masse gärt, entwickelt Wärme, bringt den Essig im Topfe zum Verdampfen und zur Einwirkung auf das Blei. Es bildet sich zuerst essigsaures Blei und dann basisch-essigsaures Blei. Die Kohlensäure, die gleichfalls durch die Gärung entsteht, greift das Oxyd des basisch-essigsauren Bleis an unter Bildung von basisch-kohlensaurem Blei, das zurückbleibende neutrale essigsaure Blei sättigt sich wieder an Blei zu basisch-essigsaurem Blei, und so setzt sich die Umwandlung des Bleis fort, bis entweder kein Blei mehr vorhanden ist, oder die Gärung (CO_2) aufgehört hat. Dauert die Kohlensäurezufuhr länger, als noch Blei vorhanden ist, so entsteht neutrales kohlensaures Blei, und das Bleiweiß verschlechtert sich und bekommt sandigen Charakter.

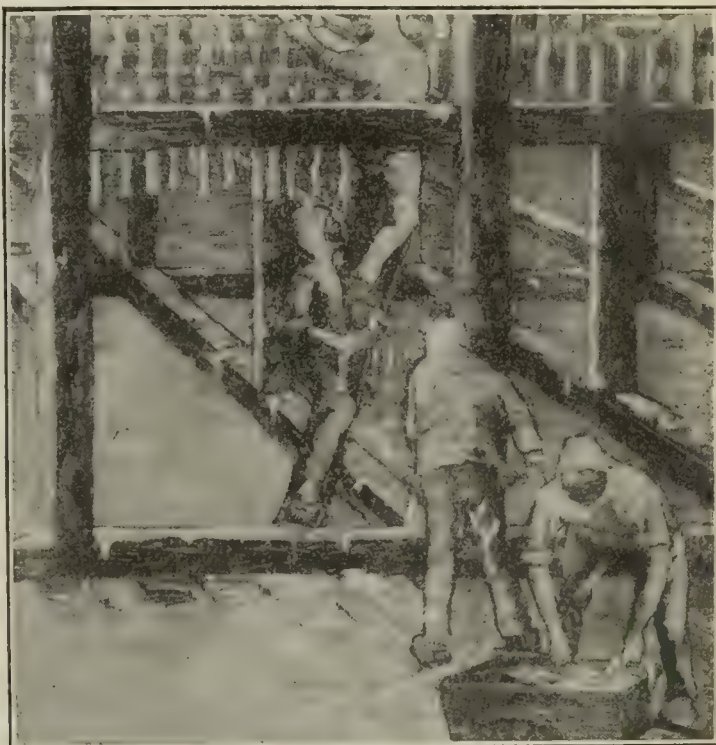


Abb. 297. Aufhängen der Bleistreifen.

Hört die Kohlensäure zu früh auf, so bleibt entsprechend viel Blei als Rückstand. Im allgemeinen rechnet man auf eine Umwandlung von $\frac{2}{3}$ bis höchstens $\frac{3}{4}$ vom eingebrachten Blei. 100 kg Blei geben rechnerisch 125–126 kg Bleiweiß. Der Prozeß der Umsetzung dauert 2–3 Monate. Wenn die Gärung beendet ist, wird das Bleiweiß samt Bleiresten aus den Töpfen herausgeklopft und, früher mit der Hand, jetzt maschinell vom Blei getrennt, von löslichen Bleisalzen ausgewaschen, getrocknet und gemahlen. Diese Aufarbeitung wird im nachstehend beschriebenen Kammerverfahren eingehender geschildert.

Das Klagenfurter Verfahren, 1756 von MICHAEL RITTER VON HERBERT in der Steiermark eingeführt, beruht darin, daß das Blei nicht mehr in Töpfen verpackt wird, sondern in Streifenform frei in der Kammer aufgehängt wird, und daß die Kohlensäure durch Gärung von Wein oder Bier-Trebern hervorgerufen wird, welche in Kufen in der Kammer aufgestellt werden; ebenso wird die Essigsäure in offenen Schalen in die Kammer gebracht.

Das deutsche Kammerverfahren ist in den Vierzigerjahren des vorigen Jahrhunderts von DIETEL in Eisenach eingeführt und beruht darin, daß Kohlensäure, gewonnen durch Verbrennung von Kohle, in die Kammer eingeleitet wird

und Essigsäure ebenso von außerhalb in die Kammer hinein verdampft wird, so daß beider Zufuhr reguliert werden kann.

Diese Anordnung bringt einen wesentlichen Fortschritt, indem sie von den Zufälligkeiten der Gärung befreit und die zeitraubende Arbeit des Töpfefüllens und -aufstellens beseitigt. Der Prozeß dauert ca. 7–9 Wochen, man rechnet mit einer Umsetzung von 75–80% des eingebrachten Bleis. Die Kammern werden verschieden groß gemacht, von 6–7 m bis 15–18 m Länge, 5–6 m Breite und 5–7 m Höhe. Sie fassen 10–50 000 kg Blei. Die Bleistreifen haben eine Länge von $\frac{3}{4}$ bis 1 m, eine Breite von ca. 10 cm und Schwere von $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ kg. Sie werden mit der Hand über lose Knüppel gehängt, welche auf feste Gerüste gelegt werden (Abb. 297). Wenn die Kammer reif ist, so wird wieder mit Handarbeit das am Boden befindliche Bleiweiß, welches mit unzersetzt gebliebenen Bleiresten vermischt ist, zur



Abb. 298. Herausschaffen des Bleiweißschlammes.

Reinigung aus der Kammer mittels Tragbahnen oder Eimer (Abb. 298) herausgebracht. Maschinelle Beschickung oder Entleerung hat sich trotz zahlreicher z. T. patentierter Vorschläge nicht eingebürgert. Patentiert sind auch Gießereimaschinen bzw. die Verwendung von Bleistreifen, die durchlocht sind oder Gitter- oder Fadenform aufweisen, alles Änderungen um eine größere Angriffsfläche des Bleis zu erzielen. In Abb. 299 ist eine Kammerbleiweißfabrik im Schnitt dargestellt.

Blei wird in der Schmelzkammer *h* geschmolzen und in Streifen gegossen. Diese werden

in den Oxydierkammern *b* aufgehängt. Die Kammern werden entweder zugemauert oder durch dicht anliegende Türen verschlossen. Alsdann findet vom Keller *k* aus die Verdampfung der Essigsäure im Verdampfungsapparat *o* statt. In älteren Fabriken findet diese Verdampfung im kupfernen Kessel mit offenem Feuer statt, sonst durch indirekten Dampf. Ebenfalls im Keller befinden sich einfache Öfen, in denen durch Verbrennung von Koks oder Holzkohle die Kohlensäure erzeugt wird. Dampf und Gas treten durch die Kanäle *m* und *l* in die Kammern. Wenn der Umwandlungsprozeß beendet ist, was durch Probeentnahme konstatiert wird, so wird das Bleiweiß aus der Kammer herausgeschafft und von den anhaftenden Bleiresten in den Waschtrommeln *e* durch fließendes Wasser von dem sog. Muschelblei getrennt. Letzteres fällt seitlich heraus und wird zur Mennige- oder Glättefabrikation verwendet. Das Bleiweiß fließt durch eine Rinne zu den Schlämbbottichen *o*, die mit einem vertikalen, einem Wasserrad ähnlichen Rührwerk versehen sind, welches nur die Oberfläche bewegt und ein Absetzen der gröberen Stücke zuläßt. Das feine Bleiweiß fließt vom ersten zum zweiten Schlämbbottich und dann in die betonierte langgestreckte Schlämbbsärgen *a*. Das Größere wird von Zeit zu Zeit vom Boden der Schlämbbottiche herausgeschöpft und auf den Naß-Terrassenmühlen *d* fein gemahlen. Von hier kommt es dann auch in die Schlämbbsärgen. Dort wird es drei- bis viermal innerhalb 24 Stunden mit frischem Wasser unter wiederholtem Umkrücken und etwas Sodazusatz gewaschen und zum Schluß mit Krücken in eine versenkte kleine Grube gedrückt, um von hier herausgepumpt zu werden. Das Waschwasser werden aus der Versenkung herausgepumpt und zum größten Teil zum ersten Waschen in der Waschtrommel benutzt. Das Bleiweiß wird nach dem Verlassen des Schlämbbsarges entweder in den Filterkasten *p* gepumpt und kommt von dort aus in den Trockenraum *c*, oder es wird direkt naß in den Mischapparat *f* gepumpt, in welchem durch Öl das Wasser verdrängt wird. Das Öbleiweiß findet seine letzte Glättung in dem Dreiwalzenstuhl *g*. Selbstverständlich kann auch das trockene Bleiweiß mit Öl angerieben werden, nachdem es im Mahlraum unter Absaugung des Staubes gemahlen und gepackt ist.

Der Giftigkeit des Staubes wegen ist dem Packen in Fässern besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Nach alter Methode, die noch häufig angetroffen wird, wird das Material mit der Schaufel in das Faß gefüllt und mit zugespitzten Stäben

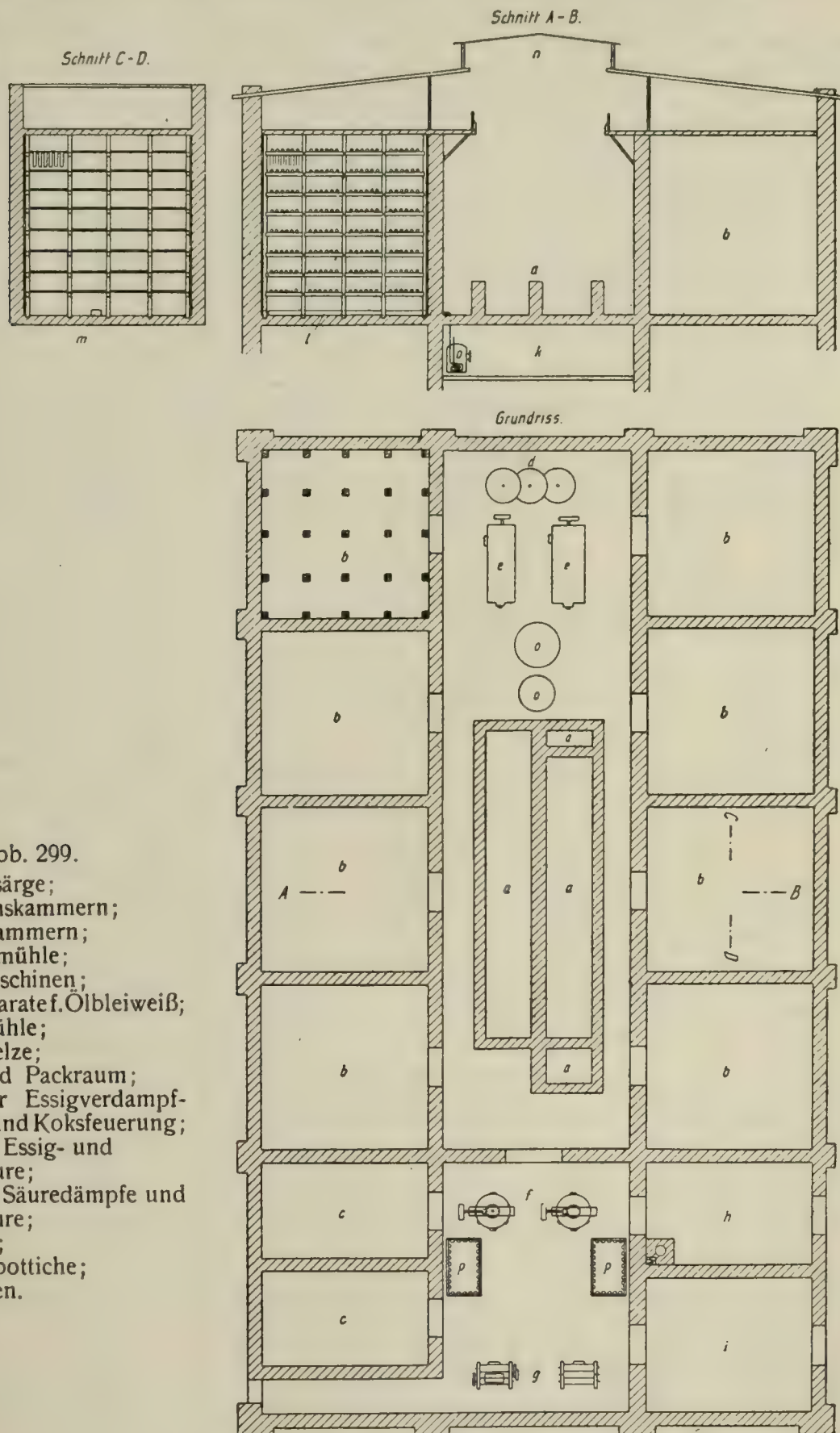


Abb. 299.

- a* Schlämpsärge;
- b* Oxydationskammern;
- c* Trockenkammern;
- d* Terrassenmühle;
- e* Waschmaschinen;
- f* Mischapparate f. Ölbleiweiß;
- g* Walzenstühle;
- h* Bleischmelze;
- i* Mahl- und Packraum;
- k* Keller für Essigverdampf-
apparate und Koksfeuerung;
- l* Kanal für Essig- und
Kohlensäure;
- m* Kanal für Säuredämpfe und
Kohlensäure;
- n* Oberlicht;
- o* Schlämbottiche;
- p* Filterkästen.

festgestampft. Man darf keine abgerundeten oder womöglich abgeplatteten Stampfer benutzen, da auf diese Weise erstens Staub entwickelt würde und zweitens das feine Material, welches wie eine Flüssigkeit nachgibt, eher aus dem Faß herausgedrückt als fest wird. Die Schüttel- oder Rüttelmaschinen zeichnen sich begreiflicherweise durch Staubeentwicklung aus. Am besten bewähren sich die Faßpack-

maschinen, denen das Material aus einem höher gelegenen Behälter zuströmt. Es wird mittels einer Schraube langsam in das Faß hineingedrückt.

Die in Abb. 300 wiedergegebene Faßpackmaschine der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK, G. m. b. H., Neuß a. Rh., besteht in der Hauptsache aus einem vertikal angeordneten zylindrischen Rohr, Füllrohr oder Patrone genannt, in dem sich eine Spindel mit schraubenförmigen Flügeln (Packschnecke) so dreht, daß das Material nach unten transportiert bzw. gepreßt wird. Das Füllrohr wird der lichten Weite der Fässer angepaßt. Das auf dem vertikal beweglichen, ausbalancierten Packtisch stehende, leere Faß wird durch ein Gegengewicht von unten über das Füllrohr geschoben und von dem Material beim Packen allmählich nach unten gepreßt. Das Füllrohr ist an einer Gußplatte hängend befestigt, die gleichzeitig auch den Einlaufrichter, den Antriebsmechanismus und die Vorrichtung zum Einstellen und Ausbalancieren des Packtisches trägt. Die Gußplatte steht auf drei Säulen, die mit der Fundamentplatte verbunden sind. Die Säulen selbst dienen zur Führung des Packtisches, der sich zwischen denselben auf- und abbewegt. Der Antrieb der Maschine erfolgt durch konisches Rädervorgelege. Das Gewicht des Packtisches und das des Fasses wird durch ein Gegengewicht ausbalanciert. Der Packdruck bzw. die Pressung des Materials im Faß wird durch Einstellung der Bremse reguliert, die auf der Welle montiert ist, auf der auch die Kettenrollen für das Gegengewicht und den Packtisch angebracht sind.

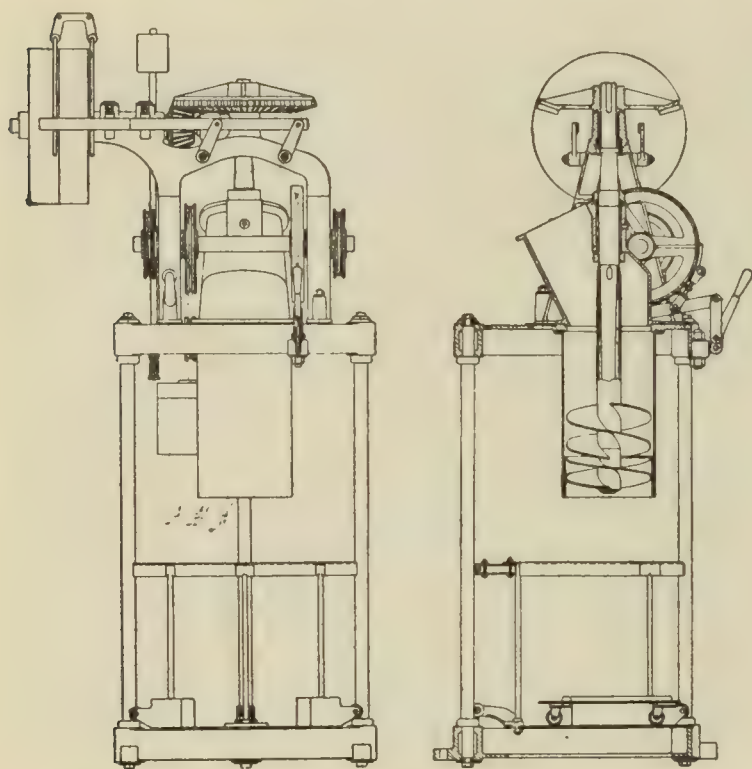


Abb. 300. Faßpackmaschine der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. m. b. H., Neuß a. Rh.

Das Ausrücken der Maschine geschieht automatisch, ebenso das Einrücken, sobald der Packtisch nach Lösen der Bremse durch die Gegengewichte in die Arbeitsstellung gehoben ist. Eine leicht anbringbare Abzugvorrichtung, mit Ventilator und Staubabscheider verbunden, sorgt dafür, daß bei dieser Packweise tatsächlich kein Staub entsteht.

Als beschleunigtes Kammerverfahren ist das „CARTER-Verfahren“ anzusprechen (*J. Engin. Chem.* 1, 758 [1909]), welches in Amerika in Chicago und Omaha ausgeübt wird und von STAUDT beschrieben wird. Geschmolzenes Blei wird durch ein Dampfstrahlgebläse fein zerstäubt. In langsam rotierenden Holzzyklindern — eine Drehung in 9 Minuten — wird das Blei mit Essigsäure und Kohlensäure unter Wassereinspritzen 10 Tage lang behandelt. Ein Zylinder

hat ca. 13 *cbm* Fassung und wird mit 1800 *kg* Blei beschickt. Die Fabrik in Omaha, welche 10 000 *t* im Jahre fabrizieren kann, hat 69 derartige Zylinder im Betriebe, „bluecylinders“ nach der bläulichen Farbe des anoxydierten Bleis genannt. In diesen Zylindern wird aber nur ein Teil des Bleis oxydiert und carbonisiert; das Produkt wird nach dem Verlassen des Zylinders naß gemahlen und einer weiteren Behandlung in „whitecylinders“ ausgesetzt, von denen die Fabrik 58 hat. Das Bleiweiß wird dann naß gemahlen, gewaschen, geschlämmt, gesiebt, wieder geschlämmt und ausgewaschen. Zuletzt wird es mit Sodalösung neutralisiert. Diese umständliche Reinigungsprozedur ist nötig, um unangegriffenes Blei und Holzteile, welche erklärlicherweise aus den Bottichen und hölzernen Transportrinnen herrühren, und sandiges Bleiweiß zu entfernen. Das auf den Sieben Zurückbleibende wird zu Mennige verarbeitet.

2. Zu der anderen Gruppe der Bleiweißfabrikation mit Hilfe von Essigsäure, in welcher der Herstellungsprozeß in zwei Teile zerlegt wird, gehört das französische Verfahren. Wenn auch chemisch die Herstellung ungefähr denselben Weg geht, d. h. über basisch-essigsaures Blei als Zwischenprodukt zum basisch-kohlen-

säuren Blei, so tritt doch die Abscheidung des Bleiweißes in separater Lösung als Niederschlag augenscheinlicher hervor, so daß diese Verfahren häufig unter dem Sammelnamen „Niederschlagsverfahren“ oder „Fällungsverfahren“ und das hiernach hergestellte Bleiweiß „Niederschlagsbleiweiß“ oder „Fällungsbleiweiß“ bezeichnet werden, oder man nennt auch diese Verfahren, bei denen das Lösungsmittel in Gestalt von Flüssigkeit zur Verwendung kommt, nasse Verfahren, im Gegensatz zu dem Kammerverfahren, bei dem das Lösemittel in Dampf- form zugeführt wird.

Zum Lösen von Blei und zur Bildung von basisch-essigsaurem Blei ist Sauerstoff bzw. Luft nötig. Im Kammerverfahren wird stets dafür gesorgt, daß kein Luftmangel in der Kammer eintritt, und durch die Kanäle für Kohlensäure, Essigsäure und Wasserdampf tritt auch gewöhnlich soviel frische Luft hinzu, wie für die Oxydbildung notwendig ist. Wenn man aber metallisches Blei in Essigsäure oder wässriger neutraler Bleiacetatlösung lösen wollte, so würde man bald damit zum Stillstand kommen, wenn man nicht für den gleichzeitigen Zutritt oder Gegenwart von Sauerstoff sorgen würde.

Das alte französische Verfahren, welches von THÉNARD 1801 in Clichy bei Paris eingeführt wurde, ging deshalb von einer Sauerstoffverbindung des Bleis aus.

Fein gemahlene Bleiglätte wird portionsweise unter Rühren in eine kochende wässrige Lösung von neutralem Bleiacetat eingetragen. Die Bleiacetatlösung, welche als Stammlauge dient, wird nur zum Beginn der Fabrikation durch Lösen von Bleiglätte in verdünnter Essigsäure hergestellt und später nur insoweit ergänzt, als sich unvermeidliche Verluste durch Verspritzen etc. einstellen. Die Bleiglätte wird von dem neutralen Bleiacetat unter Bildung von basischem Bleiacetat, d. i. Bleiessig, aufgenommen. An Hand der nachstehenden Tabellen über das *spez. Gew.* von Bleizuckerlauge (neutrales Bleiacetat) und Bleiessig kann man mit Hilfe eines Aerometers leicht die Aufnahme von Bleioxyd in der Stammlauge feststellen.

Volumgewicht und Gehalt der Lösungen von Bleizucker, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, 3 aq., bei 20° (F. SALOMON).

Gramm in 100 ccm	Vol.-Gew.	Gramm in 100 ccm	Vol.-Gew.	Gramm in 100 ccm	Vol.-Gew.
1	1,0062	18	1,1118	35	1,2142
2	1,0124	19	1,1180	36	1,2201
3	1,0186	20	1,1242	37	1,2261
4	1,0248	21	1,1302	38	1,2320
5	1,0311	22	1,1362	39	1,2380
6	1,0373	23	1,1422	40	1,2440
7	1,0435	24	1,1482	41	1,2499
8	1,0497	25	1,1543	42	1,2558
9	1,0559	26	1,1603	43	1,2617
10	1,0622	27	1,1663	44	1,2676
11	1,0684	28	1,1723	45	1,2735
12	1,0746	29	1,1783	46	1,2794
13	1,0808	30	1,1844	47	1,2853
14	1,0870	31	1,1903	48	1,2912
15	1,0932	32	1,1963	49	1,2971
16	1,0994	33	1,2022	50	1,3030
17	1,1056	34	1,2082		

Sobald die Lauge gesättigt ist, wird sie in ein anderes Gefäß gebracht und hier mit Kohlensäure behandelt. Die Kohlensäure bildet, solange Oxyd vorhanden ist, nur aus diesem Bleiweiß und läßt die Stammlauge unangegriffen. Die basische

Bleiacetatlösung reagiert deutlich alkalisch und bläut rotes Lackmuspapier. In dem Maße, wie das Oxyd als Bleiweiß ausgefällt wird, schwindet die alkalische Reaktion. Sobald die Flüssigkeit anfängt, sauer zu reagieren, ist die Kohlensäurezufuhr abzustellen.

Volumgewicht des Bleiessigs,
 $Pb(C_2H_3O_2)_2 + Pb\ O$, bei 20° (F. SALOMON).

<i>g PbO</i> in 100 <i>ccm</i>	Zunahme des <i>Vol.-Gew.</i>	<i>g PbO</i> in 100 <i>ccm</i>	Zunahme des <i>Vol.-Gew.</i>	<i>g PbO</i> in 100 <i>ccm</i>	Zunahme des <i>Vol.-Gew.</i>
1	0,00885	8	0,07080	15	0,13275
2	0,01770	9	0,07965	16	0,14160
3	0,02655	10	0,08850	17	0,15045
4	0,03540	11	0,09735	18	0,15930
5	0,04425	12	0,10620	19	0,16815
6	0,05310	13	0,11505	20	0,17700
7	0,06195	14	0,12390		

Die Zahlen geben an, um wieviel das *Vol.-Gew.* einer Bleiacetatlösung durch Auflösung von x Volumprozenten Bleioxyd zunimmt.

Das ausgefällte Bleiweiß wird dann filtriert und das Filtrat zum erneuten Lösen von Blei benutzt.

Das so erhaltene Bleiweiß zeigt dieselbe chemische Zusammensetzung wie das Kammerbleiweiß, ist also nicht, wie früher öfter angenommen wurde, etwa neutrales kohlen-saures Blei. Diese Annahme ging davon aus, daß bei dem Auftreten einer sauren

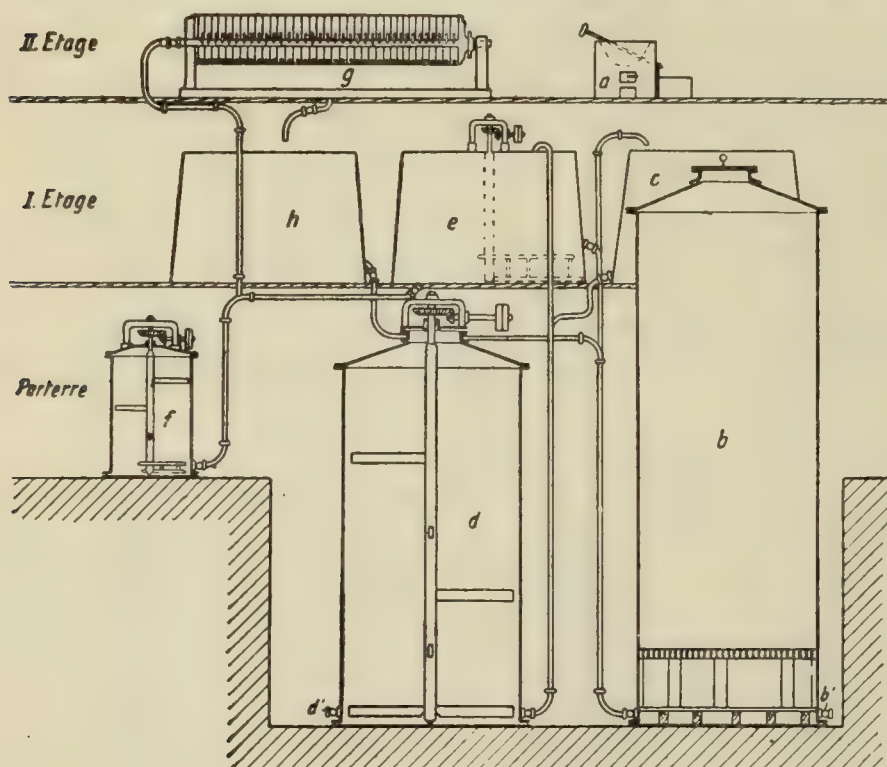


Abb. 301. Querschnitt durch eine Niederschlags-Bleiweißfabrik.

jeweils eine geringe Menge neutraler Bleiacetatlauge zu neutralem Bleicarbonat umgesetzt werden, sofern die Kohlensäure nicht übermäßig lange über die saure Reaktion hinaus eingeleitet wird (F. KALKOW, *Z. angew. Ch.* 24, 400 [1911]).

Wenn im übrigen wirklich einmal zuviel neutrales kohlen-saures Blei bei der Fällung entstanden sein sollte und hierdurch die Deckkraft des fabrizierten Blei-weißes geschwächt zu werden droht, so ist dem Übelstand leicht abzu-
 helfen, indem man solchen Partien ihre saure Reaktion durch einen Zusatz von basischer

Reaktion, bis zu welcher die Fällung geleitet wird, keine basische Bleiverbin-
 dung gleichzeitig anwesend sein könne. Es ist aber hierbei übersehen, daß das Bleiweiß wegen seiner Un-
 löslichkeit auf Lackmus nicht reagiert und daß weiter die schwach saure Lösung nach kurzer Zeit ihre saure Reaktion wieder aufgibt, sobald die Kohlen-
 säurezufuhr aufgehört hat. Da es sich bei der Fällung außerdem jedesmal um große Quantitäten handelt und die Kohlensäure selten stärker als 15–16% ig sein wird, so kann auch nur

Bleiacetatlauge nimmt und hierdurch das neutrale kohlensaure Blei in basisches umwandelt, oder indem man die das neutrale kohlensaure Blei enthaltende Mischung mit etwas Soda alkalisch macht, was nach G. HAUSSER (*Farben Ztg.* 15, 2476 [1910]) denselben Erfolg hat.

Um die Verwendung von Bleioxyd zu umgehen, sind eine Anzahl patentierter Vorschläge gemacht worden, von denen einige ältere nur flüchtig erwähnt werden sollen, da sie in der Praxis keine Anwendung mehr finden.

Mit Bleigranalien und verdünnter Essigsäure oder Bleiacetatlösung teilweise gefüllte Fässer sollen hin und her gerollt werden, um auf diese Weise durch das beständige Durchschütteln mit Luft Oxydation und Lösung zu erreichen.

Einen Schritt weiter bedeutete die Verwendung von durchlochtem Trommeln, welche sich um ihre Längsachse drehen und halb in die Löseflüssigkeit eintauchen, während sie selbst mit Bleigranalien z. T. gefüllt sind. Eine Fabrik in Buffalo in den Vereinigten Staaten, welche nach diesem Verfahren arbeitete, hat aber auch damit wieder aufgehört.

Ein anderer Vorschlag ging dahin, Bleihaufen in offenen Bottichen abwechselnd der Luft und der Löseflüssigkeit auszusetzen. Die mit der Löseflüssigkeit be-



Abb. 302. Haufen geschmolzenen Bleis zum Beschicken des Löseapparates. Links Wasserkasten mit Transportband und Auswurf des geschmolzenen Bleis.

netzten Haufen oxydieren an der Luft sehr lebhaft bis zur Dampfentwicklung, so daß, wenn sie nachher ganz unter Flüssigkeit gesetzt werden, eine ziemlich rasche Lösung eintritt. Konz. Laugen wurden aber bei diesen Versuchen nicht gewonnen, da die Lösung umso langsamer vor sich geht, je höher die Basizität steigt. Deshalb brachte auch der weitere Vorschlag (*E. P.* 7192 [1897]) keinen Erfolg, nämlich dieses wechselnde Befeuchten nicht in offenen Gefäßen durch Pumpen, sondern in geschlossenen Gefäßen durch Druckluft zu bewerkstelligen.

Auch das Prinzip des Gegenstroms, von unten Luft und von oben die Flüssigkeit auf das Blei einwirken zu lassen, findet sich in alten Patentschriften, ohne indes Eingang in die Praxis gefunden zu haben.

Eine weitere Variation ist im *D. R. P.* 173521 beschrieben, in welchem Blei zur Lösung gebracht werden soll, indem es in der Löseflüssigkeit ruht, während Luft unter Druck hindurchgeblasen wird. Über den Wert dieses Vorschlages gehen die Meinungen sehr auseinander (*WENTZKI, Z. angew. Ch.* 23, 2253 [1910]; *DEUTSCHES BLEIWEISSKARTELL, ibid.* 24, 209 [1911]). Eine neue Patentanmeldung (*W.* 39727, IV/12c [1912], *WESTDEUTSCHE BLEIFARBENWERKE Dr. KALKOW*), welche

ebenfalls die Lösung mit Luft unter Druck behandelt, zeigt, daß die Arbeiten auf diesem Gebiet noch nicht abgeschlossen sind.

Die Abb. 301 gibt uns den schematischen Querschnitt durch eine Niederschlagsbleiweißfabrik, welche mit Lösung und Fällung unter Druck arbeitet. Das Blei wird im Schmelzkessel *a* geschmolzen und in möglichst lockere Form, Fäden, Granalien etc. gebracht. Es wird in dieser Form in das Lösegefäß *b* geworfen (Abb. 302) und hier mit der Löseflüssigkeit, Essigsäure oder Bleiacetatlösung, und Luft oder Sauerstoff, der durch den Stutzen *b'* eintritt, behandelt. Die Lösung wird zum Klären in den Bottich *c* gedrückt und gelangt von hier in den Fällapparat *d*. Die Kohlensäure tritt durch den Stutzen *d'* in den Fällapparat ein. Das gefällte Bleiweiß wird mitsamt der Mutterlauge in den Dekantierbottich *e* gedrückt und kommt von hier aus nach dem Dekantieren der klaren Mutterlauge durch das Druckfaß *f* in die Filterpresse *g*. Das Filtrat wird im Bottich *h* aufgefangen und dient ebenso wie die dekantierte Lauge von Bottich *e* zum erneuten Lösen von Blei in *b*. Das Bleiweiß kommt aus der Filterpresse zum Trocknen oder zum Naßreiben mit Öl (Abb. 303).

Wie die Lösungsfrage, so hat auch die Fällung eine Reihe von Verfahren hervorgerufen. Kohlensäure wird kalt oder heiß während der Fällung eingeleitet,

mit oder ohne Druck, langsam und indem man sie wiederholt auf das Bleisalz einwirken läßt, oder schnell, indem man sie plötzlich und im Überschuß in die Bleiacetatlösung einführt. Auch die Fällung mit Bicarbonaten ist vorgeschlagen.

Der Prozeß der Bleiweißherstellung ist bei allen Niederschlagsverfahren wesentlich kürzer als bei den Kammerverfahren und läßt sich ev. in 24 Stunden durchführen. Das in die Fabrikation aufgenommene Blei wird auch nahezu restlos in Bleiweiß übergeführt.

3. Ebenfalls Bleiacetat benutzend, aber doch weder zum Kammer- noch zum Niederschlagsverfahren zu rechnen ist das alte „englische“ Verfahren und das diesem ähnliche „hebräische“ Verfahren (L. FALK, *Ch. Ztg.* 34, 557 [1910]), welches in Rußland verbreitet ist.

Bleiglätte wird mit einigen Prozenten Bleiacetat und wenig Wasser zu

einem Brei verrührt und der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt. Das Bleiacetat bildet den Überträger zur Bildung des basischen Bleicarbonats. Während in England dieser Prozeß maschinell in rotierenden Trommeln vorgenommen wird, wendet man in Rußland Handarbeit an, d. h. man knetet von Zeit zu Zeit die Masse mit den Händen durch und setzt sie zwischendurch, auf Rahmen ausgebreitet, in Kammern der Einwirkung von Kohlensäure aus.

In analoger Weise benutzt L. FALK im *D. R. P.* 241005 Bleiacetat als Oxydüberträger, indem er neutrales Bleicarbonat in Gegenwart von Bleiacetat mit Bleiglätte behandelt. Es findet hierdurch eine Überführung des neutralen Carbonats in basisches statt. Die Patentanmeldung von L. FALK F 34130 IV/22 f wendet an Stelle von Bleiglätte im sonst gleichen Verfahren zerkleinertes metallisches Blei an und fördert die Oxydation durch gleichzeitiges Einblasen von Luft unter Druck.

4. Es existieren nun noch einige andere Verfahren, welche auf besonderen Wegen zum Bleiweiß gelangen.



Abb. 303. Dreiwalzenstuhl zum Glätten des Ölbleiweißes.

Die elektrochemischen Verfahren von BROWN, GARDNER, CHAPLIN, TIBBIT, OETTLI, LUCKOW u. a. haben trotz eleganten Aussehens noch keine Bedeutung in der Praxis gewinnen können. Als Elektroden dienen Weichblei, Hartblei, Kupfer, auch Platin. Als Elektrolyten Alkalinitrate, Chlorate, Kochsalz und Carbonate. Während an der Anode abgespaltene Stickoxyde oder Chlor das Blei lösen, führt das andererseits entstandene Alkali es sofort in Hydroxyd über, und im Bad entstehende oder eingeleitete Kohlensäure bildet das Bleiweiß. Abgesehen von der Kostenfrage (erhöhter Stromverbrauch durch sich anreichernde Verunreinigung und Verstopfung von Diaphragmen) scheint das Bleiweiß den Konsumenten nicht zuzusagen; denn über Versuchsanlagen hinaus ist bis jetzt von elektrochemischer Fabrikation noch nichts bekannt geworden.

Das BISCHOFsche Verfahren wird in einer MONDSchen Fabrik in Brimsdown in England benutzt und ist ausführlich in „Die Welt der Technik“, Verlag Otto Elsner 1907, Heft 13 u. 14, S. 252 ff. von CARO beschrieben. Blei wird zu Bleioxyd oxydiert, durch MONDSches Wassergas bei 250–300° zu Bleisuboxyd reduziert und dieses durch Eintragen in Wasser in Bleioxydhydrat übergeführt. Letzteres wird dann mit Kohlensäure zu Bleiweiß carbonisiert.

Nach dem MILD-Prozeß (s. *Farben Ztg.* 16, 1295 [1911], A. P. 978122; LUDINGTON, MARSHALL und ELLIS, A. P. 1002246, *Farben Ztg.* 17, 39) arbeitet in den Vereinigten Staaten die Fabrik ACME WHITE LEAD & COLOR WORKS in Detroit (*Ch. Ztg.* 35, Rep. 192 [1911]). Geschmolzenes Blei wird in einem „Atomizer“ durch Dampfgebläse zerstäubt. Nach einem neueren D. R. P. 230543 kann es auch durch eine einem Desintegrator ähnliche Schneidemaschine, welcher das vorzerkleinerte Blei durch einen Wasserstrom zugeführt wird, in gleicher Weise außerordentlich fein verteilt werden.

Das feinpulverige, in Wasser schwebende Metall wird durch Rotationspumpen in den „Oxidiser“ gedrückt und hier unter Einführung eines Luftstromes unter Druck 24–36 Stunden gerührt. Die Bleiteilchen, welche schon bei der Zerstäubung anoxydiert sind und eine feine Haut von Suboxyd aufweisen, oxydieren sich in diesen Apparaten unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu Bleioxydhydrat. Wenn etwa 80 % des Bleis umgesetzt sind, so wird die Charge entleert, und das metallische Blei wird in einem Schwemmsystem vom basischen Oxyd geschieden. Der Bleischlamm wird durch Pumpen in die „Atomizer“ zurückbefördert und macht, mit frischem Blei gemischt, den Prozeß wieder durch. Das Hydroxyd wird im „Carbonator“ mit Kohlensäure unter Rühren in Bleiweiß übergeführt. Da keine essigsauren Salze oder Verunreinigungen vorhanden sind, so ist Schlämmen und Waschen überflüssig, und das wässrige Bleiweiß kann direkt getrocknet werden.

Von anderen Verfahren sei ein Vorschlag von MAC IVOR erwähnt, welcher Bleiglätte unter Druck mit Ammoniumacetat behandelt. Unter Abspaltung von Ammoniak bildet sich Bleiacetat, welches in üblicher Weise in Bleiweiß übergeführt wird, während Ammoniumacetat regeneriert wird. Im D. R. P. 74132 behandelt WALLER Bleicarbonaterze mit Ammoniumacetat. Die entweichenden Gase werden kondensiert und das gebildete Bleiacetat durch Zusatz von sublimiertem Ammoniumcarbonat in Bleiweiß übergeführt.

Im D. R. P. 36764 arbeitet KUBEL mit Bleiglätte und essigsaurer Magnesia, letztere vertritt hier die Stelle von Bleiacetat. H. HOF und B. RINK beschreiben in D. R. P. 229422, 227389 (*Ch. Ztg.* 33, 1077 [1909]) ein Verfahren der Bleiweißherstellung, welches sich auf die Löslichkeit von Bleioxyd und anderen Bleisalzen in konz. Chlormagnesiumlauge gründet. Im D. R. P. 244509 schildert FRANZEN ein Verfahren zur Bleiweißherstellung, in dem er Bleiverbindungen oder Bleioxyd mit wässrigen Lösungen von Aminosäuren oder Gemischen von solchen, wie sie bei der Hydrolyse von Eiweißkörpern entstehen, kocht und die auf diese Weise gelösten Bleisalze durch Kohlensäure als Bleiweiß ausfällt.

Es gibt auch noch eine Reihe von Vorschlägen, welche sich mit der Verbesserung von Bleiweiß befassen. Im E. P. 376 [1861] wird ein Zusatz von Borax empfohlen, der die Deckkraft steigern soll. Dieser Zusatz taucht später zur Verbesserung von Bleisulfat gemäß D. R. P. 81008 von HYATT

wieder auf. MATTHEWS und ROAD empfehlen im *D. R. P.* 76236 den Zusatz von Glycerin, um das hin und wieder vorkommende Trennen des Bleiweißes aus der Ölmischung zu verhindern und einem Hartwerden des Ölbleiweißes vorzubeugen. SANDERSON beschäftigt sich im *D. R. P.* 111820 mit dem nassen Anreiben von Ölbleiweiß und schlägt hierfür die Benutzung einer Zentrifuge vor, um das Ölbleiweiß möglichst wasserfrei zu bekommen. Im *D. R. P.* 141883 von HARTMANN soll das *spez. Gew.* von Bleiweiß erhöht werden, indem das Bleiweiß durch enggestellte Walzen, die es passieren muß, einem hohen Druck ausgesetzt wird. Im *D. R. P.* 236331 will schließlich GENTHE das Fällungsbleiweiß verbessern und dem Kammerbleiweiß gleichmachen durch längeres Erhitzen der nassen Bleiweißpaste unterhalb des Siedepunktes. Die lockere Form soll dadurch kompakter werden und das Bleiweiß beim späteren Anreiben mit Öl weniger Öl aufnehmen.

Nach dem *F. P.* 419470 (1910) behandelt RAMAGE basische Bleiverbindungen, Bleiweiß, Mennige od. dgl. mit einer gesättigten organischen Säure, am besten mit einer höheren Fettsäure (z. B. Stearinsäure), so daß der in den Molekülen enthaltene Sauerstoff oder das Hydroxyl durch das Säureradikal ersetzt wird. Die Farben sollen dadurch besonders gut und glänzend auf trocknen.

Eigenschaften: Das Bleiweiß besteht normalerweise aus 2 *Mol.* Bleicarbonat und 1 *Mol.* Bleihydroxyd. Es können auch noch andere Verhältnisse zwischen Carbonat und Oxyd auftreten, z. B. 3 *Mol.* Bleicarbonat und 1 *Mol.* Oxyd, ferner 4 *Mol.* Carbonat und 2 *Mol.* Oxyd, welches das doppelte Molekulargewicht des gewöhnlichen Bleiweißes darstellt, und schließlich 5 *Mol.* Carbonat und 2 *Mol.* Oxyd bzw. nach FALK (*Ch. Ztg.* **34**, 567 [1910]) $5 \text{ Pb CO}_3 \cdot 2 \text{ Pb (OH)}_2 \cdot \text{Pb O}$. Das *spez. Gew.* von Bleiweiß schwankt je nach der Zusammensetzung und liegt etwa zwischen dem *spez. Gew.* von Bleicarbonat 6,42 und dem von Bleioxydhydrat 6,5. Das Bleiweiß ist amorph, unter dem Mikroskop zeigt es sich aus sehr kleinen Kugeln oder Körnern zusammengesetzt (SACHER, *Ch. Ztg.* **34**, 1263 [1910]).



	a)	b)
PbO	86,32	87,45
CO ₂	11,36	10,78
H ₂ O	2,32	1,76

Die Farbe von Bleiweiß ist weiß, manchmal mit einem schwachen Stich ins Gelbliche oder Rötliche. Es löst sich unter Entwicklung von Kohlensäure in Essigsäure und Salpetersäure, auch in kalter *konz.* Natronlauge, beim Erhitzen mit dieser färbt es sich gelb unter Bildung von Bleioxyd. In Salzsäure löst es sich in der Hitze zu Chlorblei, das beim Erkalten auskristallisiert. Schwefelsäure setzt es in schwefelsaures Blei um. Bleiweiß ist empfindlich gegen Schwefelwasserstoff, der es in braunschwarzes Schwefelblei umwandelt. Mit chromsaurem Alkali bildet sich Chromgelb. Es ist unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Seine Neigung zur Aufnahme von Öl ist so stark, daß man nasses Bleiweiß durch Mischen mit Leinöl entwässern kann. Es beruht dies vermutlich auf einer Verbindung des Bleioxydhydrats mit den freien Fettsäuren des Öles, da vollkommen fettsäurefreies Öl Bleiweiß nicht entwässert. Auf dieser innigen Verbindung mit Öl beruht die größere Haltbarkeit der Bleiweißanstriche gegenüber Zinkweiß- und Lithopon-Anstrichen. Bei ca. 155° verliert das Bleiweiß chemisch gebundenes Wasser, bei 183° entweicht Kohlensäure. Bei dieser Temperatur fängt das Bleiweiß auch an, sich gelb zu färben und in Bleiglätte bzw. Mennige überzugehen. Im Dunkeln vergilbt Bleiweiß, aber gewinnt bei längerer Belichtung das Weiß zurück. Wenn Bleiweiß sehr hart ist, so deutet dies auf Bleizuckerhalt hin; etwaiges Eindicken vom Ölbleiweiß kann die Folge eines Wassergehaltes, aber auch spontaner Seifenbildung sein. Die Verhältnisse sind noch nicht geklärt (MEISTER, *Farben Ztg.* **16**, 711).

SACHER (*Ch. Ztg.* **34**, 647 [1910]) stellte fest, daß Schwefelwasserstoff nur wenig das kohlen saure Blei angreift, sondern hauptsächlich sich auf das Bleihydroxyd im basischen Bleiweiß stürzt. E. TÄUBER (*Ch. Ztg.* **34**, 1126 [1910]) fand, daß eine Gefahr der Schwärzung des Ölbleiweißes in der Kunstmalerei nicht besteht, da die

Oxydationsprodukte der trocknenden Öle ev. geschwärztes Bleiweiß bleichen, und daß bei alten Gemälden durch Einwirkung des Sonnenlichts vergilbtes Bleiweiß wieder den ursprünglichen Ton zurückerhält.

Analyse. Bei einer Untersuchung von Bleiweiß (W. G. SCOTT, *Farben Ztg.* 12, 102 [1906/07]) ist zuerst der ev. Wassergehalt des Öbleiweißes und der Ölgehalt festzustellen. Nach dem Entölen wird der Bleigehalt bestimmt, die Kohlensäure, das Wasser, Fremdstoffe, freie Essigsäure, Bleizucker, metallisches Blei und Bleiglätte, *spez. Gew.*, Deckkraft, Farbton, Haltbarkeit.

Der Wassergehalt (Feuchtigkeit) wird durch Trocknen im Schälchen bei 105–110° bestimmt. Er gilt als schädlich, wenn er über 0,5% beträgt, ist aber in der Regel wesentlich geringer. Der Ölgehalt wird durch Extraktion mit Äther bestimmt. Er schwankt in der Handelsware von 7–12 T. in 100 T. Öbleiweiß. Das Blei wird als Schwefelblei, Bleisulfat oder durch Ausscheidung durch metallisches Zink, auch durch Elektrolyse bestimmt, die Kohlensäure durch Zersetzung des Bleiweißes mit Säure oder Hitze entweder durch Gewichtsverlust oder durch Auffangen und Wiegen im Kaliapparat oder Messung des Volumens. Das chemisch gebundene Wasser wird durch Erhitzen im Verbrennungsrohr unter Überleiten von trockener Luft ausgetrieben und in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Der Nachweis von Fremdstoffen ist begreiflicherweise, da sämtliche weißen Körper als Verfälschung darin sein können, sehr mannigfaltig. Der nächstliegende Schwerspat ist leicht festzustellen als Rückstand bei der Lösung in Säure. Lithopone verrät sich durch Schwefelwasserstoffgeruch bei der Ansäuerung, bzw. durch Schwärzung des Bleiweißes. Bleizucker läßt sich leicht durch Wasser aus dem Bleiweiß ausziehen und im Filtrat durch chromsaures Kalium nachweisen, Bleiglätte, welche dem Bleiweiß einen gelblichen Ton verleiht, durch Ausziehen mit Bleiacetatlösung; metallisches Blei ist durch das Auge leicht kenntlich. Gelbfärbung durch Eisen ist leicht durch Blutlaugensalz nachzuweisen.

Die Deckkraft ist bei dem Bleiweiß wohl die am meisten geschätzte Eigenschaft, besonders deshalb, weil sie sofort beim Streichen in die Augen fällt, während die Haltbarkeit naturgemäß erst nach Jahren zur Geltung kommt. Die Deckkraft (EIBNER, *Farben Ztg.* 13, 1238 [1908]) wird entweder durch die Anstrichmethoden oder Mischmethoden bestimmt. Bei der Methode mit einmaligem Anstrich werden gleiche Gewichtsmengen, bei möglichst gleichmäßiger Deckung aufgestrichen; der Farbstoff, welcher die größere Fläche bedeckt, hat die höhere Deckkraft. Bei der Methode mit mehrmaligem Anstrich werden gleichgroße Flächen mit den zum Vergleich herangezogenen Farbstoffen bis zur völlig gleichen Deckung mehrmalig gestrichen; die geringste verbrauchte Gewichtsmenge entspricht dem deckkräftigsten Farbstoff.

Die Mischungsmethode (EIBNER, *Farben Ztg.* 16, 1518 [1911]) geht von gleichen Gewichtsmengen der zu prüfenden Farben aus und mischt diese mit gleichen Mengen einer dunklen Farbe (Ruß oder Ultramarinblau). Der hellere Ton zeigt den besser deckenden Farbstoff an, was besonders nach Mischung mit Öl beim Aufstreichen hervortritt. Diese Methode erzielt brauchbare Resultate nur bei Farbstoffen, welche sich im *spez. Gew.* nahestehen, also nicht beim Vergleich von Zinkweiß oder Lithopone mit Bleiweiß. Einen Meßapparat zur Deckkraftbestimmung hat BECK, Köln, konstruiert (*Farben Ztg.* 15, 2315 [1910]) und einen einfacheren WOLFF, Berlin (*Farben Ztg.* 16, 2577 [1911]).

Technische Verwendung: Das Bleiweiß findet in der Technik die Hauptverwendung als Ölfarbe. Nur in der Kunstmalerei wird es noch als Wasserfarbe benutzt. In der Lackindustrie spielt es eine untergeordnete Rolle als Substrat für organische Lackfarben. Minderwertiges Öbleiweiß wird in der Kittindustrie verwertet. Außer als Ölfarbe dient es auch wesentlich als Spachtelmasse, z. B. bei der Herrichtung lackierter Kutschen und Autos. Trocknes Bleiweiß wird in der Töpferei zur Emaillefabrikation für Glasuren verwendet, und schließlich dient es auch noch in geringem Maße als Grundstoff für Salben in der Drogerie.

Da den Malern das Anreiben von trockenem Bleiweiß mit Öl von Hand durch Bundesratsverordnung vom 27. Juni 1905 untersagt ist, so wird Bleiweiß in Deutschland fast nur noch als Ölbleiweiß gehandelt. Pulverbleiweiß wird lediglich von Großhändlern zum Export bezogen oder zur eigenen Verarbeitung auf Ölbleiweiß, bevor es in den Kleinhandel kommt. Als Öl dient in Deutschland überwiegend gebleichtes Leinöl; zweckdienlich ist jedes helle Öl, welches gute Trockeneigenschaften besitzt; es finden demnach auch andere Öle Verwendung wie rohes Leinöl (Holland), Sonnenblumenöl (Rußland), Maisöl (Vereinigte Staaten), Mohnöl, Nußöl und neuerdings auch Sojaöl. Die Fabriken liefern das Ölbleiweiß in dicker, butterähnlicher Konsistenz, der Verbraucher muß es erst durch Zusatz von weiterem Öl und Terpentin streichfertig machen.

Der Weltkonsum beläuft sich auf ca. 250 Millionen *kg* (1912), wovon die Vereinigten Staaten allein nahezu 150 Millionen *kg* herstellen, Deutschland zirka 40 Millionen *kg* und Rußland ca. 32 Millionen. In den Vereinigten Staaten befinden sich 15 Bleiweißfabriken, in Deutschland 30, von diesen 15 im Rheinland (7 bei Köln), 2 in Offenbach a. M., 1 in Heilbronn, 8 in den Thüringer Landen, 2 im Harz, 1 in Sachsen, Zwickau, und 1 in Schlesien, Ohlau.

Die Einfuhr von trockenem Bleiweiß ist von seiten der Länder, mit denen Deutschland im Handelsvertrag steht, unter Meistbegünstigung zollfrei. Im anderen Fall wird ein Zoll von 1 M. pro 100 *kg* Rohgewicht erhoben. Für Ölbleiweiß ist ein Zoll von 3 M. vorhanden und für Ölbleiweiß in Packung und Aufbereitung für den Kleinverkauf von 20 M. Der Zollschatz ist also praktisch gleich Null. Andere Länder, welche für den Export in Frage kämen, haben einen hohen Schutzzoll, so z. B. die Vereinigten Staaten 2,5 Cts. für 1 Pfd. d. i. ca. 20 M. pro % *kg*, Rußland 1½ Rubel für 1 Pud, d. i. ca. 14,5 M. pro % *kg*, Italien ca. 10 Lire = 8 M., Österreich - Ungarn 9,60 Kr. = M., Schweiz 4,50 Frs. = 3,60 M., Spanien 7,5 Pes. = 6 M. u. s. w.

Trotzdem die deutsche Industrie in einer derart ungünstigen Lage ist, übersteigt ihr Export den Import wesentlich und weist nach der Statistik des Deutschen Reiches, Vierteljahrshefte XXII, 2. Heft (1913) folgende Zahlen auf.

		Ausfuhr.				
		1908	1909	1910	1911	1912
Gewichtseinheit 100 <i>kg</i>		137 331	105 832	135 944	149 615	127 503
Wert in 1000 M.		4 532	3 281	4 758	5 145	5 127
		Einfuhr.				
		1908	1909	1910	1911	1912
Gewichtseinheit in 100 <i>kg</i>		35 580	28 898	27 799	39 379	27 086
Wert in 1000 M.		1 210	954	917	1 339	1 111

Die Produktion an Bleifarben beträgt in Deutschland ca. 30% des in Deutschland gewonnenen Bleies (170 000 *t*). In England wurden 1910 58 000 *t* hergestellt und noch 14 500 *t* eingeführt. Für Essigsäure wurden zur Bleiweißherstellung 600 000 M. ausgegeben, und das in dieser Industrie investierte Kapital beträgt 60 000 000 M. (*Ch. Ztg.* 1913, 490).

Nach dem holländischen Verfahren wird in Europa, abgesehen von einigen Ausnahmen in Holland (2) und Deutschland (1), nur noch in England gearbeitet. In den Vereinigten Staaten befinden sich indes noch sehr große Fabriken, welche nach ihm arbeiten, z. B. „NATIONAL LEAD CO.“, Chicago, 12 000 *t* Produktion (R. HOFFMANN, *Ch. Ztg.* 37, 947 [1913]). Das deutsche Kammervverfahren dürfte der Zahl nach die meisten Fabriken beschäftigen. Das Niederschlagsverfahren herrscht in Belgien, Frankreich, Italien vor und wird vereinzelt auch in anderen Ländern ausgeübt.

Bleiweiß wird nicht nur als technisch reines Produkt gehandelt; neben ihm existieren drei im deutschen Handel als Norm betrachtete Beisorten, welche mit I, II und III „V“ (Verschnitt) bezeichnet werden und je 20, 40 und 60 T. Schwer-
spat in 100 T. fertiger Ware enthalten. Während Schwerspat an sich keine Ölfarbe

ist, ist er seit uralten Zeiten ein bewährtes Verschnittmittel billiger Art für Bleiweiß. Man kann ihn auch bis zu einem Zusatz von ca. 20 % nicht als eine Verschlechterung betrachten, insofern als er, bis zu diesem Zusatz ungefähr, die Deckfähigkeit und Haltbarkeit des Bleiweißes nicht meßbar beeinträchtigt, wohl aber die Streichfähigkeit günstig beeinflusst, so daß unter Umständen verschnittenes Bleiweiß reinem vom technischen Standpunkt aus vorzuziehen ist (vgl. darüber auch Malerztg., Leipzig, 32, 247 [1911] sowie *Farben Ztg.* 14, 158).

Aus diesem Grunde waren auch früher die Marken Venetianerweiß, Hamburgerweiß, Genueserweiß und Holländisches Bleiweiß gangbar, welche sich nur durch ihren Gehalt an Schwerspat voneinander unterschieden. Da Schwerspat billiger als Bleiweiß ist, so sind auch die Beisorten, abgestuft nach ihrem Schwerspatgehalt, entsprechend billiger. Von Verfälschung oder Betrug ist also unter diesen Umständen, da die Beisorte auf jedem Faß als solche gekennzeichnet wird, nicht zu reden.

Kremserbleiweiß, unter welcher Bezeichnung ein besonders weißes Bleiweiß, früher angeblich aus der Stadt Krems in Österreich, gehandelt wird, ist infolge von Bleizuckerzusatz sehr hart. Es wird nur in der Kunstmalerei oder zum Satinieren bestimmter Papiere benutzt und kommt in Pulverform, meistens aber in viereckigen in Papier eingeschlagenen Stücken ($\frac{1}{2}$ kg) oder auch in Hütchen, welche Zuckerplätzchen ähnlich sehen, in den Handel.

Schieferbleiweiß oder Stückenbleiweiß wird das Bleiweiß genannt, bevor es gemahlen wird. Es kommt auch in dieser Form in den Handel.

Das Bleiweiß wird in Fässer verpackt von 100–500 kg Inhalt, kleinere Mengen in Blechbüchsen (Hobbocks); nur das Kremserweiß wird, um seinen besonderen Stand zu kennzeichnen — es kostet etwa 25–50 % mehr als gewöhnliche Handelsware — in Kisten verpackt. Die Fässer für Pulverware werden — um Verstaubung zu vermeiden — mit Papier ausgeschlagen. Die Ölbleiweißfässer werden vor der Benutzung zweimal ausgestrichen, um ein Eindringen des Öles vom Ölbleiweiß späterhin zu verhindern.

Hygienisches.

Alle Bleifarben sind giftig, und jede Person, welche mit ihnen bei der Herstellung oder Verarbeitung in Berührung kommt, ist der Vergiftung ausgesetzt. Beim fertigen Ölanstrich ist die Giftigkeit allerdings durch das Festhalten des Anstriches an seiner Unterlage aufgehoben, da die Vergiftung lediglich durch den Mund, Magen und Darm erfolgt und eine Gefahr hierdurch bei einem Möbel- oder Tür- oder Fassadenanstrich nicht gut entstehen kann. Die Verwendung von Bleifarben ist in den Verordnungen bezüglich des Verkehrs mit bleihaltigen Gegenständen, welche wie Kochgeschirre, Spielzeug oder Genuß- oder Gebrauchsmittel (Schminke) Veranlassung zu Bleivergiftung bieten könnten, durch die Bundesratsverordnung vom 14. Mai 1879 (R. G. Bl. 145) und vom 25. Juni 1887 (R. G. Bl. 273) für Deutschland geregelt worden. Die Maler und Lackierer sind in der Bundesratsverordnung vom 27. Juni 1905 (R. G. Bl. 555) bedacht und die Bleifarbenfabriken in der Verordnung vom 26. Mai 1903 (R. G. Bl. 225).

Darüber hinaus hat sich in Deutschland die Gesetzgebung mit Bleifarben nicht beschäftigt. Ein Verbot der Anwendung von Bleiweiß existiert also nicht; wohl aber haben in letzter Zeit einzelne staatliche und städtische Behörden versuchsweise beschlossen, die Verwendung von bleihaltigen Farben bei Anstrichen, deren Anfertigung

sie zu vergeben haben, zu verbieten („Die Frage des Bleifarbenverbotes in Deutschland“, RAMBOUSEK, *Ch. Ztg.* 37, 181 [1913]).

In anderen Ländern sind ebenfalls ähnliche partielle Verbote vorhanden. Ein allgemeines Verbot der Bleiweißherstellung oder Benutzung existiert in keinem Land. In Frankreich ist allerdings ein Gesetz durchgegangen, welches vom Jahre 1915 an die Verwendung von Bleiweiß verbietet, aber auch in diesem Gesetz ist eine Klausel vorhanden, welche die Möglichkeit offen läßt, daß Bleiweiß, wenn es in seinen Eigenschaften nicht ersetzt werden kann, für bestimmte Zwecke zuzulassen ist.

Die Maler selbst erklären in überwiegender Mehrheit, daß das Bleiweiß bisher noch von keinem anderen Farbkörper an Deckkraft und Wetterbeständigkeit erreicht worden ist. Die Kämpfe gegen das Bleiweiß gehen deshalb auch nicht von den Malern aus, sondern von persönlich uninteressierter Seite, nämlich von Sozialhygienikern, welche allerdings eine starke Unterstützung im Lager sehr interessierter Kreise, nämlich der Konkurrenz von Bleiweiß, den Zinkweiß- und Lithoponefabrikanten, finden¹.

Das Zustandekommen, die Äußerung und die Verhütung der Bleivergiftung sind so knapp und deutlich im Bleimerkblatt der Verordnung des Bundesrates für die Maler und Lackierer beschrieben, daß die betreffenden Stellen direkt übernommen werden sollen.

Die Bleivergiftung kommt gewöhnlich dadurch zustande, daß Bleifarben, wenn auch nur in geringer Menge, durch Vermittlung der beschmutzten Hände, Barthaare und Kleider beim Essen, Trinken oder beim Rauchen, Schnupfen und Kauen von Tabak in den Mund aufgenommen oder während der Arbeit als Staub eingeatmet werden.

Die Folgen dieser Bleiaufnahme machen sich nicht alsbald bemerkbar; sie treten vielmehr erst nach Wochen, Monaten oder selbst Jahren auf, nachdem die in den Körper gelangten Bleimengen sich so weit angesammelt haben, daß sie Vergiftungserscheinungen hervorzubringen imstande sind.

Worin äußert sich die Bleivergiftung?

Die ersten Zeichen der Bleivergiftung pflegen in einem blaugrauen Saume am Zahnfleische, Bleisaum genannt, und in einer durch Blässe des Gesichtes und der Lippen sich kundgebenden Blutarmut zu bestehen. Die weiteren Krankheitserscheinungen sind sehr mannigfaltig. Am häufigsten tritt die Bleikolik auf. Der Kranke empfindet heftige, krampfartige, von der Nabelgegend ausgehende Leibscherzen (Kolikscherzen); der Leib ist eingezogen und hart; dabei bestehen häufig Erbrechen und Stuhlverstopfung, selten Durchfall. In anderen Krankheitsfällen zeigen sich Lähmungen; sie betreffen gewöhnlich diejenigen Muskeln, durch welche das Strecken der Finger besorgt wird, und treten meistens an beiden Armen auf; ausnahmsweise werden auch andere Muskeln an den Armen oder Muskeln an den Beinen oder am Kehlkopf befallen. Mitunter äußert sich die Bleivergiftung in heftigen Gelenkscherzen; von ihnen werden meistens die Kniegelenke, seltener Gelenke an den oberen Gliedmaßen ergriffen. In besonders schweren Fällen treten Erscheinungen einer Erkrankung des Gehirns auf (heftige Kopfscherzen, allgemeine Krämpfe, tiefe Bewußtlosigkeit oder große Unruhe, Erblindung). Endlich steht die Bleivergiftung mit dem als Schrumpfniere bezeichneten schweren Nierenleiden und mit der Gicht in einem ursächlichen Zusammenhange. — Bei bleikranken Frauen sind Fehl- oder Totgeburten häufig. Lebend zur Welt gebrachte Kinder können infolge von Bleisiechtum einer erhöhten Sterblichkeit in den ersten Jahren unterliegen. Von bleikranken Frauen an der Brust genährte Kinder werden mittels der Milch vergiftet.

Abgesehen von den schweren, mit Gehirnerscheinungen einhergehenden Fällen, welche nicht selten tödlich verlaufen, pflegen die Bleivergiftungen meist zu heilen, wenn die Kranken sich der weiteren schädigenden Einwirkung des Bleies entziehen können. Die Heilung tritt nach mehreren Wochen oder in schwereren Fällen auch erst nach Monaten ein.

Verhütung der Bleierkrankung.

Die weitverbreitete Annahme, daß der regelmäßige Gebrauch gewisser Arzneien (Jodkalium, Glaubersalz u. a.) oder Milchtrinken ausreichende Mittel zur Vorbeugung der Bleivergiftung sind, ist nicht zutreffend. Dagegen ist einer kräftigen und fettreichen Ernährung und insofern auch dem Milchtrinken ein gewisser Wert beizulegen.

Den wirksamsten Schutz vor Bleierkrankungen verleihen Sauberkeit und Mäßigkeit. Personen, welche, ohne gerade zu den Trinkern zu gehören, geistige Getränke in reichlichen Mengen zu sich zu nehmen pflegen, sind der Bleivergiftungsgefahr in höherem Maße ausgesetzt als Enthaltssamere. Branntwein sollte, namentlich während der Arbeitszeit, nicht genossen werden. In bezug auf die Sauberkeit müssen die mit Bleifarben in Berührung kommenden Personen ganz besonders peinlich sein und dabei vornehmlich folgendes beachten:

¹ Einen hierauf bezüglichen interessanten Vortrag hielt HEDLEY MILLER, Syndikus der Londoner Handelskammer, der als selbständige Broschüre erschienen und in der *Farben Ztg.* 17, 1220 [1912], besprochen ist.

1. Hände und Arbeitskleider sind bei der Arbeit tunlichst vor Verunreinigung mit Bleifarben zu hüten. Es empfiehlt sich, die Nägel stets möglichst kurz geschnitten zu halten.

2. Da Verunreinigungen der Hände mit Bleifarben nicht gänzlich zu vermeiden sein werden, ist das Rauchen, Schnupfen und Kauen von Tabak während der Arbeit zu unterlassen.

3. Die Arbeiter dürfen erst dann Speisen und Getränke zu sich nehmen oder die Arbeitsstätte verlassen, nachdem sie zuvor die Arbeitskleider abgelegt und die Hände mit Seife, womöglich mit Bimsstein- oder Marmorseife, gründlich gewaschen haben. Einer gleichen Reinigung bedürfen das Gesicht und besonders der Bart, wenn sie während der Arbeit beschmutzt worden sind. Läßt sich das Trinken während der Arbeit ausnahmsweise nicht vermeiden, so sollen die Ränder der Trinkgefäße nicht mit den Händen berührt werden.

4. Die Arbeitskleider sind bei denjenigen Arbeiten, für welche es von dem Arbeitgeber vorgeschrieben ist, zu benutzen.

Um die Einatmung bleihaltigen Staubes zu vermeiden, sind die in den Bestimmungen hiergegen enthaltenen Vorschriften genau zu befolgen; insbesondere ist das Anreiben von Bleiweiß und dgl. mit Öl oder Firnis nicht mit der Hand, sondern in staubdichten Behältern vorzunehmen; ferner sollen Bleifarbenanstriche nicht trocken abgeblümt oder abgeschliffen werden.

Erkrankt ein Arbeiter, der mit Bleifarben in Berührung kommt, trotz aller Vorsichtsmaßregeln unter Erscheinungen, welche den Verdacht einer Bleivergiftung (s. oben) erwecken, so soll er in seinem und seiner Familie Interesse die Hilfe eines Arztes sogleich in Anspruch nehmen und diesem gleichzeitig mitteilen, daß er mit Bleifarben zu arbeiten gehabt hat.

In der Verordnung für die Bleifarbenfabriken ist der Regelung der Kammerarbeit, welche zu dem gefährlichsten Betrieb der Bleiweißfabrikation gehört, ein größerer Abschnitt gewidmet. Im übrigen sind Vorschriften sowohl für die Räumlichkeiten, wie auch für die Arbeiter gegeben:

Es müssen in der ganzen Fabrik feste, abwaschbare Fußböden und ebensolche Wände vorhanden sein, die Räume sollen hoch und luftig sein, und jedes Eintreten von bleiartigem Staub in dieselben vermieden werden, indem die Maschinen, durch welche Staub entstehen könnte, staubdicht verkleidet werden und der Staub abgesaugt wird. Die Oxydierkammern sind beim Beschicken und Entleeren feucht zu halten, Wasch- und Ankleideräume und ein separater Speisesaal muß vorhanden sein.

Den Arbeitern sind Kleider, Respiratoren und Schwämme etc. vom Arbeitgeber zu liefern und auch von diesem sauber zu halten. Die Arbeitszeit darf nicht über 10 Stunden ausgedehnt werden, und die Arbeiter in den Oxydierkammern dürfen nicht länger als 8 Stunden beschäftigt werden, und zwar muß nach je zweistündiger Beschäftigung eine einstündige Pause eingeschaltet werden. Frauen und jugendliche Arbeiter unter 18 Jahren dürfen überhaupt nicht beschäftigt werden, und jeder neu einzustellende Arbeiter hat sich einer ärztlichen Untersuchung zu unterziehen, wie weiter ständig eine dauernde ärztliche Aufsicht, mit mindestens zweimaliger Untersuchung im Monat, der Arbeiter stattfinden soll. Über diese Kontrolle ist ein Buch zu führen, und jeder bleikranke Arbeiter ist von der Fabrikation auszuschließen. Jede Anlage ist konzessionspflichtig.

Da sich das Bleiweiß aus den Hautfalten der Hände schwierig entfernen läßt, so hat man vorgeschlagen, es durch eine schwefelalkalihaltige Seife in das unschädliche Bleisulfid überzuführen; die Akremninseife, welche außerdem noch etwas Sand enthält, sollte diesen Zweck erfüllen. Die Seife hat aber die gehegten Erwartungen insofern nicht erfüllt, als die Arbeiter sich nicht mit ihr befreunden konnten und ev. lieber ihre Bleispuren behalten, als schwärzliche Hände nach dem Waschen bekommen wollten¹.

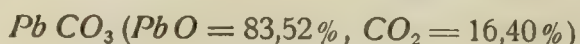
Über die Bleivergiftungen besteht eine große Literatur. Man findet fast alles zusammengefaßt im Buche von LEYMANN, „Die Bekämpfung der Bleigefahr in der Industrie“, Verlag Fischer, Jena 1908, und einer neuen Dissertation von MARIE GNEHM: „Über die gesetzlichen Schutzmaßregeln gegen die gewerbliche Bleivergiftung in den europäischen Ländern“. Verlag I. I. Müller, Zürich 1912.

¹ Es ist öfter behauptet worden, daß ein Bleiweißanstrich durch Ausdünstung, welche sich durch Geruch bemerkbar macht, Bleivergiftung hervorrufen könnte, und daß die Anstreicher schon durch diese Ausdünstung vergiftet würden. E. C. BALY (*Ch. Ztg.* 36, 467 [1912]) will auch Blei spektroskopisch als Ausdünstung von Anstrichen nachgewiesen haben. H. E. ARMSTRONG und C. A. KLEIN (*Farben Ztg.* 18, 2421 [1913]) haben durch ihre Untersuchungen die BALYSche Beobachtung aber als irrtümlich zurückgewiesen; sie führen den Geruch und die unter Umständen die Gesundheit schädigende Ausdünstung auf die Oxydationsprodukte von Terpentin zurück und erklären, daß das Blei an diesen Erscheinungen völlig unschuldig sei.

Andere weiße Bleifarben.

Außer dem Bleiweiß gibt es noch einige andere weiße Bleiverbindungen, welche von Zeit zu Zeit auftauchen und empfohlen werden, in dem Glauben, daß sie, weil weniger giftig, das Bleiweiß ersetzen könnten. Es ist ihnen aber nie gelungen, dauernde Bedeutung im Handel zu gewinnen.

Neutrales Bleicarbonat, auch Silberweiß genannt, von der Formel



besitzt in seiner meistens krystallinischen Beschaffenheit keine gute Deckkraft und wird durch Einleiten von Kohlensäure in neutrale Bleiacetatlösung gewonnen. Nach dem *D. R. P.* 174024 von WULTZE soll eine Fällung von Kohlensäure unter Druck ein amorphes, gut deckendes Produkt liefern. Das Verfahren hat aber in der Praxis keine Anwendung gefunden.

Bleisulfat, $Pb\ SO_4$, auch Mühlhausenerweiß oder Metallweiß genannt, hat wegen mangelnder Deckkraft als Ölfarbe keine Bedeutung erlangt und kommt höchstens als Farbkörper bei der Siegellackfabrikation in Frage. Eine Herstellung um seiner selbst willen erfolgt nicht, da es als Nebenprodukt in genügenden Mengen abfällt. Weiteres s. Bleiverbindungen.

Mehr Interesse erweckt schon das basische Bleisulfat, $2\ Pb\ SO_4 \cdot Pb\ (OH)_2$, welches in der Konstitution dem Bleiweiß ähnelt. CARSTEN und MARIOTT erhalten basisches Bleisulfat durch Erhitzen eines Gemisches von Bleiglätte, Kochsalz und wenig Schwefelsäure. Man kann neutrales Bleisulfat auch basisch machen durch Erhitzen mit basischem Bleiacetat oder -nitrat, ferner auch durch Digerieren mit etwas Natronlauge.

Ebenfalls basisches Bleisulfat ist auch das unter dem Namen sublimiertes Bleiweiß, auch LEWIS- oder BARTLETTS-Bleiweiß im Handel befindliche Produkt, welches durch Rösten von Bleiglanz, z. B. nach BAUER, *D. R. P.* 251481, gewonnen wird, unter Auffangung, „Sublimierung“ des sog. Bleirauchs. Es setzt sich aus ca. 25 T. Bleisulfat, 20 T. Bleioxyd und 5 T. Zinkoxyd zusammen (*Farben Ztg.* **19**, 250 [1913]). Infolge seines etwas grauen Tones dient es aber weniger zu Farbzwecken, als zur Herstellung von Kitt und in der Kautschukwarenindustrie.

PATISSON-Bleiweiß ist Bleioxychlorid oder besser basisches Chlorblei der Zusammensetzung $Pb\ Cl_2 \cdot Pb\ O$. Es fällt aus beim Zusammengießen einer heißen Bleichloridlösung mit einer heißen Ätzkalklösung, wobei letztere stets im Überschuß anwesend sein soll.

FREEMANNS „ungiftiges“ Bleiweiß ist ein Gemenge von schwefelsaurem Blei, Zinkweiß, kohlenaurer Magnesia und Blanc fixe.

FELLS Bleifarbe (*D. R. P.* 50134) ist Bleisubsulfit $= 3\ Pb\ O \cdot 2\ SO_2 \cdot H_2\ O$. In basisches Bleiacetat wird schweflige Säure eingeleitet. Das von Essigsäure und neutraler Acetatlösung abfiltrierte Produkt wird dann im geschlossenen Gefäß mit Wasserdampf „gedämpft“, wodurch es an Weiße und Haltbarkeit gewinnen soll.

PRIESTS Verfahren (*D. R. P.* 81038) ist insofern originell, als es an Stelle von neutralem Bleicarbonat Schwerspat ($Ba\ SO_4$) in Bleiweiß einführt, also ein Gemisch von zwei Äquivalent Bariumsulfat und einem Äquivalent Bleihydroxyd. Nach der Beschreibung im Patent soll das Produkt gut decken.

Gelbe Bleifarben.

Gelbe Bleifarben spielen, abgesehen von den Chromfarben (s. d.), nur noch eine recht geringe Rolle im Handel.

Bleioxyd kommt in zwei Modifikationen vor, erstens als Blei- oder Silberglätte, in rhombischen Schuppen krystallisierend, und zweitens als Massicot, ein gelbes amorphes Pulver. Der Name Silberglätte rührt von der Entstehung her. Es ist die Haut, die sich beim Schmelzen von Blei stets an der Oberfläche bildet und beim Abtreiben des silberhaltigen Bleis in den Silberöfen abgezogen wird. Bleiglätte dient nicht als Farbkörper, sondern als Rohprodukt für die Bleizuckerfabrikation oder die Bleiweißherstellung in einer Reihe von Niederschlagsverfahren.

Massicot wird durch vorsichtiges Erhitzen von Bleihydroxyd oder -nitrat gewonnen, auch durch Erhitzen von Bleisulfat mit Natronlauge, oder von Bleiweiß. Es ist eine der ältesten gelben Farben, aber heute durch die Chromfarben ganz in den Hintergrund gedrängt. Seine Farbkraft und Schönheit stehen nicht im Verhältnis zum Preis.

Das Kasseler Gelb, Veroneser Gelb, Mineral-Gelb oder Turners Gelb ist ein stark basisches Chlorblei, welches durch Zusammenschmelzen von Bleiglätte mit Salmiak gewonnen wird. Es hat heute nur noch historisches Interesse, wenn es auch in der Kunstmalerei ab und zu angewendet werden mag.

Neapel-Gelb ist antimonsaures Blei. Über die Herstellung s. Bd. I, S. 525.

Jod-Gelb ist Jodblei, PbJ_2 und wird aus Bleiacetat oder -nitrat und Jodkalium hergestellt. Ein Schmelzen des auskrystallisierten Produktes unter Luftabschluß soll die Farbe verschönern. Unter dem Einfluß des Lichtes schwärzt es sich, ähnlich wie Zinnober, unter Zersetzung. Es wird als Ölfarbe kaum verwendet, dient aber wohl hin und wieder als Ersatz für Goldbronze.

Mennige. Die gelbrote bis dunkel-orangerote Bleioxydfarbe Mennige oder Minium ist ebenso wie das Bleiweiß eine der ältesten uns bekannten Mineralfarben. Die Orangemennige, welche noch Spezialnamen führt, wie Pariser Rot, Goldzinnober, Mineralorange, Saturnzinnober, hat einen feurigen und helleren Ton und wird deshalb teurer bezahlt als die gewöhnliche rote Mennige, welche auch Krystallmennige genannt wird oder Mennie.

Die Mennigefabrikation lag ursprünglich in den Händen der Bleihütten, ist aber jetzt vielfach angegliedert an Bleiweißfabriken oder Nitritfabriken¹, deren Bleirückstände zur Mennigefabrikation auffordern. Die Krystallmennige wird durch

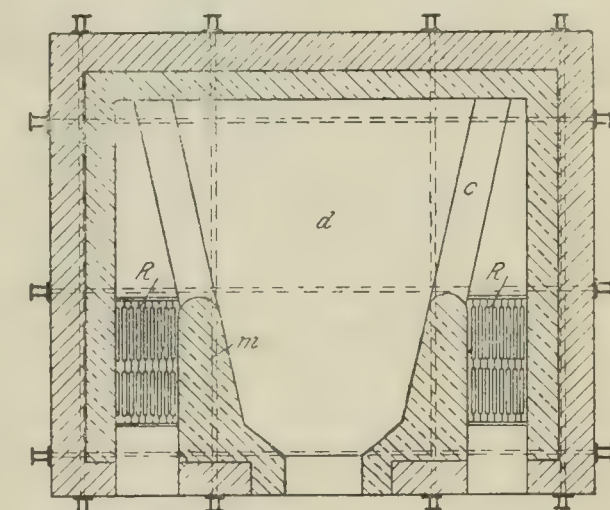
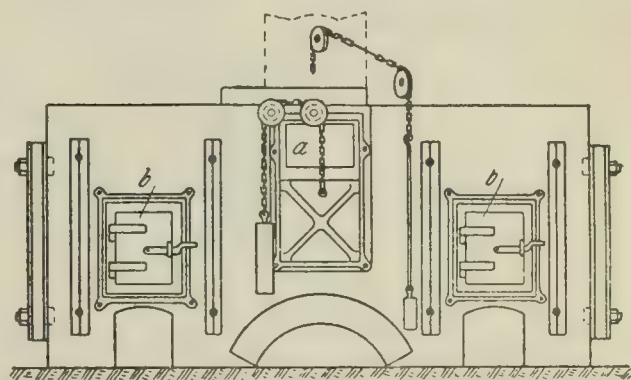


Abb. 304. Flammofen für die Herstellung von Bleioxyd von KIRBERG & HÜLS, Hilden.

a Arbeitstür; *b, b* Feuerungstüren; *c* schräge Mauer, die den Herd von der Feuerung trennt; *d* Belagplatten; *m* Mulde.

¹ Über die Herstellung von Natriumnitrit aus Salpeter und Blei s. Natriumverbindungen. Diese Methode dürfte gegenwärtig nur noch in sehr geringem Umfang ausgeführt werden, da fast die Gesamtmenge von Natriumnitrit aus dem Stickstoff der Luft gewonnen wird.

weitere Oxydation von Bleioxyd gewonnen, die Orangemennige durch Erhitzen und Oxydieren von Bleiweiß.

Die Herstellung von Krystallmennige zerfällt in zwei Operationen, Herstellung des Bleioxyds und Überführung in die höhere Oxydationsstufe.

Das Bleioxyd wird in Flammöfen gewonnen, deren Herdplatte die Form einer flachen Mulde oder Pfanne hat. Das Blei wird in dünner Schicht geschmolzen und gerührt und die darauf sich bildende Haut, das Bleioxyd, beständig abgestreift und auf die erhöhten Ränder der Mulde geschoben; mit heraufgeschobenes Blei schmilzt und fließt nach den tiefsten Punkten der Mulde zurück. Diese ist stets schräg angelegt, gleichgültig, ob man metallisches Blei oder Bleiweißrückstände verarbeitet.

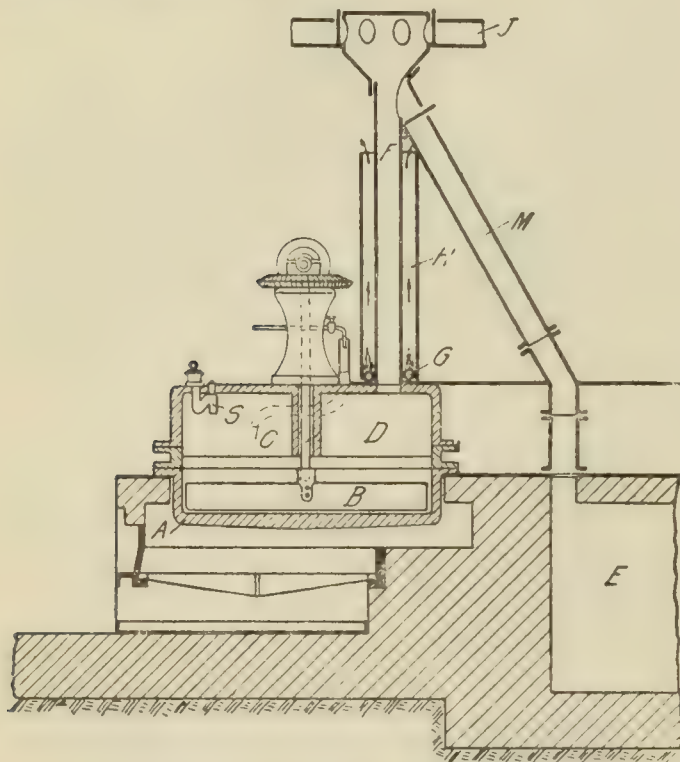


Abb. 305. Oxydationskessel für Blei nach
D. R. P. 228729.

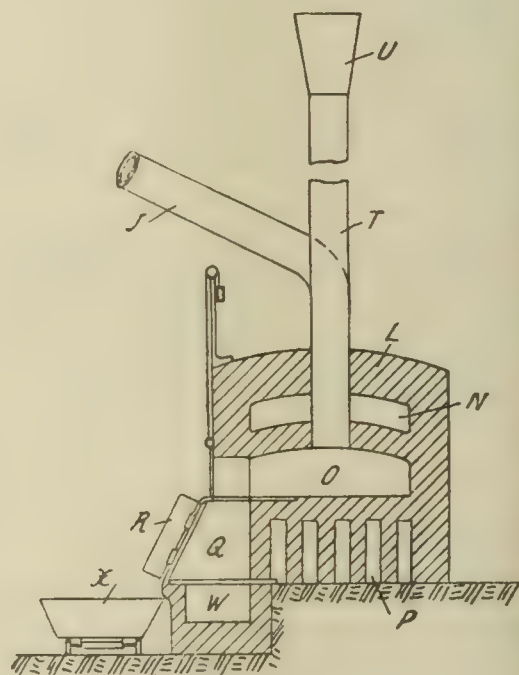


Abb. 306. Muffelofen.

Die Rückstände aus der Bleiweißfabrikation enthalten unter einer anoxydierten Oberfläche noch metallisches Blei. In dem für ihre Verarbeitung bestimmten Ofen befindet sich in der Mulde an der Vorderseite eine kleinere Versenkung. Das metallische Blei fließt in diese hinein und kann von hier aus zum Frischgießen von Bleiblöcken oder Streifen herausgeschöpft werden. Diese Arbeitsweise ist notwendig, da das metallische Blei sich viel schwerer oxydiert, d. h. mehr Zeit gebraucht als die anoxydierte Oberfläche der Rückstände. Es würde also entweder den Prozeß aufhalten oder aber nachher in der Schlämmerei nutzlos ausgeschieden werden müssen.

Die günstigste Temperatur zur Bildung des Bleioxyds soll nach F. FISCHER und PLEETZE (*Z. anorg. Ch.* 75, 15 [1912]) bei 350° liegen. Jedoch dürften in der Praxis wohl Temperaturen von 450–550° angewendet werden. Die Oxydation von geschmolzenem Blei geht verhältnismäßig langsam vor sich, da die sich an der Oberfläche bildende Oxydhaut das metallische Blei vor weiterer Oxydation schützt und deswegen durch eine Kratze (Schlappe) beständig abgestreift werden muß.

Einen neuen Weg hat G. V. BARTON gezeigt (*E. P.* 21830 [1898]), für dessen Verfahren LINDGENS & SÖHNE und BERGMANN & SIMONS, G. m. b. H. in Mühlheim a. Rh., das Ausführungsrecht erworben haben. Bei diesem durch D. R. P. 228729 und 229245 geschützten Verfahren wird zur Oxydation des Bleis in bekannter Weise

ein Luft-Wasserdampf-Gemisch benutzt und die vollständige Oxydation des Bleis dadurch erzielt, daß man das aus der Oxydationskammer entweichende Gemisch von Metall, Metalloxydstaub und Gasen auf seinem Wege in die Absetzkammer oder den Ofen so lange auf eine unter dem Schmelzpunkt des Bleioxyds liegende Temperatur erhitzt, bis der gesamte Gehalt an metallischem Blei oxydiert ist. Die hierfür notwendige Apparatur ist aus den Abb. 305 und 306, die dem *D. R. P.* 228729 entnommen sind, ersichtlich.

A ist ein eiserner, mit einem Rührwerk *B* versehener Topf oder Kessel. *C* ist ein Rohr zur Einführung von Luft und Wasserdampf. *D* ist eine Ablenkungsplatte, die an dem oberen Teile des Topfes *A* befestigt ist. *E* ist eine Absetzkammer. Auf dem Topfe *A* ist ein hohes Abzugsrohr *F* angeordnet, das von einem Luftmantel *H* umgeben ist, an dessen Boden sich eine Anzahl Gasbrenner *G* befinden. Von dem oberen Teil des Abzugsrohres *F* geht eine Anzahl von Rohren *I* aus, von denen ein jedes mit einem Abschlußschieber *J* versehen ist. Diese Rohre leiten das Bleioxyd, den Dampf und die Luft in die Muffelöfen *L*. Weiter schließt sich an das Abzugsrohr *F* ein Kanal *M* an, der das aus *F* entweichende Gemisch, wenn es nicht in einen Ofen übergeführt werden kann, nach der Absetzkammer *E* leitet. Auch dieser Kanal *M* ist mit einem Abschlußschieber versehen.

Ein Muffelofen *L* ist in Abb. 306 im Schnitt abgebildet, wobei *O* die eigentliche Muffel darstellt. *N* ist ein darüber befindlicher Heizkanal, und *P* sind die darunter befindlichen Heizzüge. *W* sind Kaltluftkanäle unter der Kammer *Q*, die die Charge am Schlusse der Behandlung zwecks Abkühlens aufnimmt. Von hier aus wird die Charge durch die Türen *R* in die Wagen *X* entleert.

Die Arbeitsweise ist folgende:

Ein unter hohem Druck befindliches Dampf-Luftgemisch wird durch das Rohr *C* in den Kessel *A* eingeblasen, welcher bis zu einer Höhe von 10 – 15 cm mittels des gebogenen Rohres *S* mit geschmolzenem Blei angefüllt ist. Die Preßluft und der hochgespannte Dampf werden gegen die Oberfläche des Bleis geblasen, das mittels des Rührwerks *B* umgerührt wird. Es erfolgt hierdurch eine starke Verbrennung des Bleis, und Wolken von Bleioxyd und Gasen, zusammen mit einer großen Menge von fein verteiltem Blei werden in das Abzugsrohr *F* getrieben. Dieses Abzugsrohr wird von außen durch die Gasflammen *G* zu Rotglut erhitzt, wodurch die Luft und der Dampf das Blei weiter oxydieren. Die schwereren Teile fallen in den Kessel *A* zurück, während die leichteren Teile vollständig oxydiert werden, so daß das Gemisch von Gas und Pulver, wenn es im oberen Teil des Abzugsrohres *F* ankommt, frei von metallischem Blei ist. Die Abschlußschieber sind so angeordnet, daß das Gas-Pulvergemisch durch das Rohr *T* (Abb. 306) hindurch in einen der Muffelöfen herabfällt. Ist ein Ofen nahezu voll, so wird der Schieber geschlossen und ein anderer Ofen eingeschaltet. Ist ein Ofen zur Aufnahme der aus dem Abzugsrohr entweichenden oxydhaltigen Gase nicht frei, so läßt man sie in die Absetzkammer *E* eintreten.

Die Luft und der Dampf entweichen gemeinsam durch ein Rohr *U*, welches als Fortsetzung des Rohres *T* gedacht ist. In *U* befindet sich ein Filter, das die festen Stoffe zurückhält, während die Luft und der Dampf entweichen können.

Ist die Muffelkammer *O* genügend gefüllt, so läßt man darin die Masse so lange oxydieren, bis eine gezogene Probe die richtige Färbung zeigt. Die Beschickung wird alsdann in den Kasten *Q* übergeführt, wo sie erkaltet, während eine neue Beschickung in die Muffel *O* eingebracht wird.

In dem vorstehenden *D. R. P.* 228729 sind flache Oxydationspfannen vorgesehen, welche eine langsame Rührung bedingen, da sonst das Blei verspritzt wird und an dem Deckel erstarrte Krusten bildet. Das *D. R. P.* 239245 bringt einen Fortschritt, indem es für die Oxydationskessel eine größere Tiefe vorschreibt, 1,85 m zu 1 m Durchmesser. Hierdurch wird das Aufsatzrohr überflüssig, und die Rührgeschwindigkeit kann wesentlich erhöht werden (144 Touren in der Minute), was die Arbeitsleistung erhöht. Der Kessel wird trotzdem mit verhältnismäßig wenig

Blei beschickt (ca. 90 kg). Ist er aber einmal im Betrieb, so können alle 5 Minuten 30 kg nachgefüllt werden entsprechend dem Abgang. Die Temperatur des oberen Teiles des Kessels beträgt zweckmäßig 470–480°.

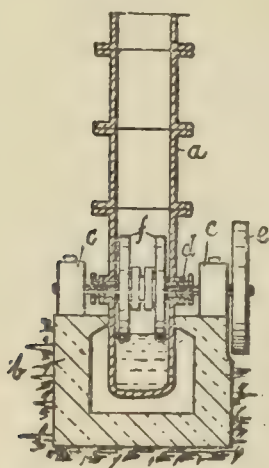


Abb. 307. Oxydationskessel nach D. R. P. 266348.
a Oxydationskessel; b Ofen zum Erhitzen des Kessels; c Lager; d Welle; e Antriebsscheibe; f Rührscheiben.

Das D. R. P. 266348 der gleichen Firmen bringt eine weitere Verbesserung des Oxydationskessels (s. Abb. 307). Die Schaufeln des Rührwerks, das zur feinen Verteilung des geschmolzenen Bleis dient, sind auf einer wagrecht angeordneten Welle befestigt, so daß die Rührschaufeln senkrecht oder schräg auf die Bleioberfläche einwirken und das aufgewirbelte Blei gegen die Wandungen des Kessels schleudern.

Die Leistungsfähigkeit ist die dreifache wie bei dem Apparat mit senkrechter Rührwelle. Der hohe Kessel hat aber auch den Vorteil, daß innerhalb desselben nicht nur eine Oxydation in der Schwebe, sondern auch eine Trennung des unoxydierten Bleis vom Bleioxyd stattfindet, indem das leichtere Bleioxyd als Staub fortgeführt wird, während das schwere Blei in den Kessel zurückfällt.

Um metallisches Blei, welches in geringer Menge stets in dem Bleioxyd vorhanden ist, zu entfernen, wird die Schmelze naß gemahlen, in Rührbottichen von dem Blei getrennt und in Schlämbottichen abgesetzt. Um es möglichst fein zu haben, werden häufig Terrassennäsmühlen benutzt (Abb. 308).

Das Mahlgut, das im Vorbrecher auf Haselnuß- oder Grieskorngroße zerkleinert ist, wird unter Wasserzusatz durch eine Speisevorrichtung dem obersten Mahlgang zentral zugeführt. Das ge-

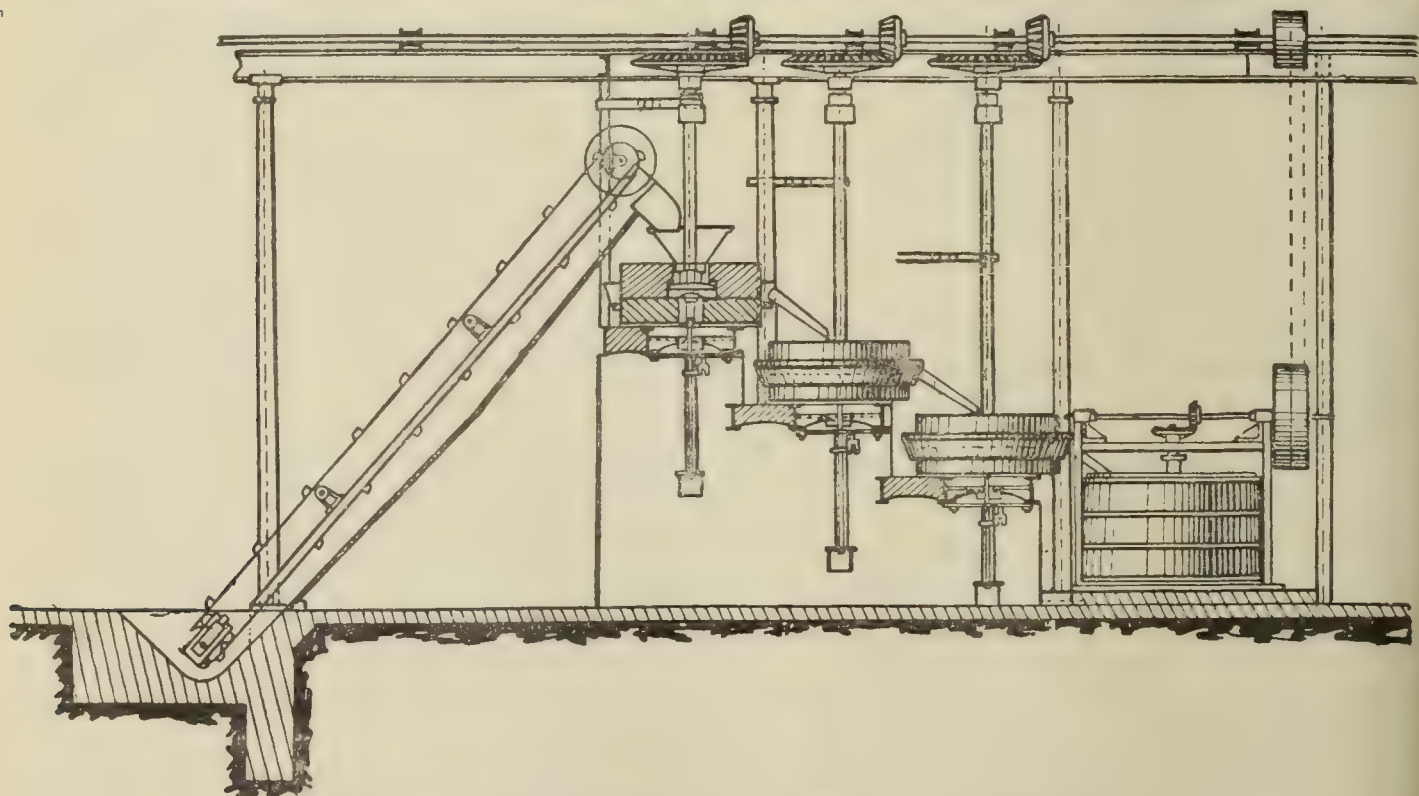


Abb. 308. Terrassenmühle von KIRBERG & HÜLS, Hilden.

mahlene Produkt wird infolge der Drehung an der Peripherie der Steine herausgedrückt und in dem mit Teller oder Zarge versehenen Unterbau aufgefangen. Ein Überlauf führt es dem tieferstehenden Mahlgang zu. Jeder Gang mahlt feiner, und je nach Bedarf kann man verschieden viele Mahlgänge übereinander stellen.

Des fernerer sei noch das in dem D. R. P. a. J. 13426 von GEORG JANSEN, Düsseldorf, beschriebene Verfahren erwähnt, der ein für die Mennigegewinnung ge-

eignetes Produkt durch Zerstäuben des geschmolzenen Bleis erhält, u. zw. derart, daß das ausfließende flüssige Blei mittels eines aus Wasserdampf, Kohlendioxyd und Essigsäuredampf bestehenden, aus einer Düse entströmenden Gemisches zerstäubt und gleichzeitig oxydiert wird. Hierdurch wird das Calcinieren und Schlämmen erspart, so daß das Produkt sofort dem mechanischen Mennigeofen zugeführt werden kann.

Nach dem Trocknen wird das Massicot auf das feinste gemahlen. Man legt auf die Mahlung noch immer großen Wert, da man die Feinheit und Güte der Mennige hiervon abhängig glaubt. In Muffelöfen oder auch in Flammöfen wird das Massicot in die rote Mennige verwandelt, wobei das PbO zu Pb_3O_4 oxydiert wird. Durch Umrühren mit eisernen Haken wird dafür gesorgt, daß immer neue Teile an die Oberfläche und zur Oxydation kommen können. Die gebräuchlichen MERCIERschen Öfen haben nur eine Herdplatte. Bei den älteren VILLACHSchen Öfen sind zwei Etagen vorhanden; auf der oberen wird das Produkt vorgewärmt und auf der unteren, auf welche es durch ein Loch von der oberen heruntergeworfen wird, fertig oxydiert.

Abgesehen von diesen Spezialverfahren haben sich aber auch Pfannenöfen mit mechanischem Rühr- und Wendewerk bei der Mennigefabrikation eingeführt, um die Handarbeit zu ersetzen.

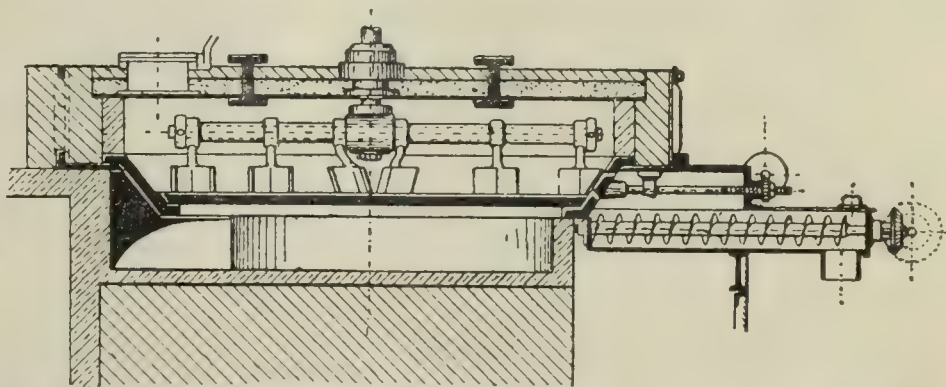


Abb. 309. Pfannenofen von KIRBERG & HÜLS, Hilden b. Düsseldorf.

Eine Pfanne (Abb. 309) mit kräftiger gußeiserner Unterplatte ist in den Ofen hineingebaut und seitlich und oben von Mauerwerk umgeben, wirkt also wie ein Muffelofen. Die stählernen Rührschaufeln sind drehbar befestigt, schleifen am Boden und nehmen das Gut unter stetem Wenden mit. Die Entleerung erfolgt nach Öffnung eines Verschlußdeckels selbsttätig. Der Kraftverbrauch ist normal nur 3–4 PS.

Die getrocknete Glätte wird fein gemahlen, durch ein Becherwerk einem Behälter zugeführt, aus diesem mittels Schnecken in den Ofen gebracht und dort geblüht. Die Oxydationsluft wird durch ein BETHSches Filter staubfrei abgesaugt. Die Mennige wird mechanisch aus dem Ofen entfernt.

In den letzten Jahren hat J. MILBAUER, Prag, eingehende Studien über Mennige in der *Ch. Ztg.* 33, 513, 522, 950, 960 [1909], 34, 138, 1341 [1910], 36, 1436, 1484 [1912], veröffentlicht. Er stellt fest, daß bei der technischen Darstellung der Mennige durch Oxydation von erhitztem Bleioxyd die anfangs geringe Reaktionsgeschwindigkeit sich nach einigen Stunden steigert und dann langsam, bis zu einem bestimmten Maximalgehalt an Pb_3O_4 sinkt. 100% ige Mennige ist auf diese Weise überhaupt nicht zu erhalten. Bei Nitritglätte geht die Oxydation bedeutend schneller vor sich. Während die Optimaltemperatur bei gewöhnlicher Glätte 450–480° beträgt, ist die Anwendung einer höheren (500°) Temperatur für die Bildungsgeschwindigkeit der Mennige bei Nitritglätte von großem Vorteil; im Laufe einer Stunde erzielt man bei Nitritglätte dasselbe Resultat wie sonst bei 15stündigem Erhitzen der technischen Bleioxyde. MILBAUER zeigt weiter, daß die Feinheit des Ausgangsmaterials nicht die Rolle spielt, die man ihm bisher zugemessen hat, sondern nur die Herkunft.

Dieses Verfahren von MILBAUER ist von der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK NEUSS a. Rhein technisch durchgearbeitet worden (D. R. P. 247371). Nach Mit-

teilung genannter Firma wird das Verfahren bereits in verschiedenen Fabriken technisch, etwa wie folgt, ausgeführt.

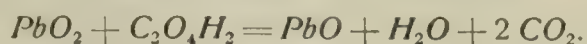
Das metallische Blei wird in bekannter Weise in Glätteöfen geschmolzen, zerstäubt und gleichzeitig fast vollkommen oxydiert. Der Bleioxydstaub verläßt den Ofen und wird in einer Transportschnecke niedergeschlagen, während man die oxydarme Luft in eine Staubkammer leitet, woselbst sie vom Rest des Bleioxydstaubes befreit wird. Das noch heiße Bleioxyd wird dann durch die gegen Wärmeausstrahlung gut geschützte Transportschnecke zu den rotierenden Mennigeöfen gebracht und mittels eines Meßgefäßes in die Öfen eingefüllt. Vor den Mennigeöfen befinden sich die Feuerung und die Kompressoren, durch welche die zum Mennigebrennen nötige Oxydationsluft unter einem Druck von mindestens 6 *Atm.* den Mennigeöfen zugeführt wird, während die ausströmende Luft am anderen Ende der Öfen in die Staubkammern geleitet wird. Durch Einschaltung von Staubsammlern wird jede Staubbildung vermieden. Durch dieses Verfahren ist man in den Stand gesetzt, den 24stündigen Mennige-Prozeß auf wenige Stunden zu reduzieren.

Die Bildung von Orangemennige wurde früher in eisernen Kästen bewirkt, wird aber jetzt in eisernen, mit Rührwerk versehenen Öfen vorgenommen. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Mennige, die aus Bleicarbonat hergestellt wird, übertrifft diejenige aus Bleioxyd vielmals. Dies dürfte wohl darin seinen Grund haben, daß das Carbonat ein besonders feines und lockeres Material liefert, wodurch die relative Oberfläche stark vergrößert wird. An Stelle von Bleiweiß oder Bleicarbonat kann auch Bleisulfat genommen werden unter Zusatz von Salpeter und Soda. Aus der Schmelze wird dann das gebildete Natriumnitrit und das Natriumsulfat ausgelaugt.

Eigenschaften: Mennige ist das Orthoplumbat $Pb_2 (PbO_4)$ der Orthobleisäure H_4PbO_4 , deren Anhydrid PbO_2 ist. Man betrachtet sie gewöhnlich auch als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd $2 PbO + PbO_2$. Behandelt man Mennige mit verdünnter Salpetersäure, so findet sich in der Lösung Bleinitrat, während ein dunkelbraunes amorphes Pulver, Bleisuperoxyd, zurückbleibt. Salzsäure zersetzt Mennige unter Chlorentwicklung und Bildung von Chlorblei. In Wasser oder organischen Lösungsmitteln ist sie nicht löslich. Natronlauge löst sie nur schwer. Schwefelwasserstoff schwärzt sie. Das *spez. Gew.* ist 8,62. Die Farbe ist gelb bis orangerot. Beim Erhitzen bis über 550° zersetzt sich Mennige unter Abgabe von Sauerstoff und wandelt sich in Bleioxyd zurück. UTZ bespricht in der Zeitschrift „Farbe und Lack“ 1913, 11, die Untersuchung von Mennige. Er bevorzugt die elektrolytische Analyse. Zur Lösung wird zuerst verdünnte Salpetersäure benutzt, und das hierbei zurückbleibende Bleisuperoxyd wird durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oder Oxalsäure, Milchsäure oder Formaldehyd reduziert, worauf es auch von der Salpetersäure gelöst wird.

2,5 g Mennige werden in eine Mischung von 10 *ccm* Salpetersäure und 10 *ccm* Wasser allmählich eingetragen. Der braune Niederschlag von Bleisuperoxyd muß sich beim Hinzufügen von 10 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd bis auf 0,05 % lösen. Ein unlöslicher Rückstand kann aus Bleisulfat, Schwerspat, Sand, Tonerde etc. bestehen. F. FISCHER und PLEETZE (*Z. anorg. Ch.* 75, 15 [1912]) begnügen sich bei der Abwesenheit von Fremdstoffen mit Titrierung des aktiven Sauerstoffs, der 2,34 % beträgt. Eine abgewogene Menge wird in der Porzellanschale mit 20–30 *ccm* $\frac{n}{2}$ -Salpetersäure versetzt und zur Lösung des Bleioxyds benutzt. Alsdann werden 50 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure hinzugegeben, und es wird zum Sieden erhitzt, bis alles Bleisuperoxyd reduziert ist. Die nichtverbrauchte Oxalsäure wird noch in der Hitze mit $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung zurücktitriert. Aus der für die Reduktion des Blei-

superoxyds verbrauchten Menge Oxalsäure läßt sich der Gehalt der abgewogenen Substanz an aktivem Sauerstoff berechnen, unter Zugrundelegung folgender Gleichung:



Technische Verwendung. Die Mennige findet vorwiegend als Ölfarbe von vorzüglicher Deckkraft Verwendung, sie dient hauptsächlich als Schutzanstrich gegen Rosten der Eisenteile. Sie hat den Nachteil, sich aus der Ölmischung rasch zu Boden zu setzen, so daß nicht mehr streichfertig angerieben werden darf, als zur laufenden Arbeit nötig ist. Wenn mit Öl angeriebene Mennige aufgehoben wird, so verdickt sie sich am Boden des Gefäßes leicht zu einer so harten Masse, daß sie durch Umrühren nicht wieder suspendiert werden kann, sondern für sich verrieben werden muß. Zur Vermeidung dieses Mißstandes hat CORTOLEZIS im *D. R. P.* 102360 vorgeschlagen, die Ölmischung der Mennige in warmem Zustande mit etwas geschmolzenem Ceresin zu versetzen; auf diese Weise soll die Masse dauernd geschmeidig bleiben und ein Absetzen der Mennige vermieden werden.

Dem raschen Trocknen verdankt die Mennige die Anwendung als Kitt; sie wird zum Verstreichen von Fugen zusammengesetzter Bleche und Röhren benutzt.

Die Mennige wird fast nur im trockenen Zustande gehandelt und in Fässern oder Blechbüchsen verschickt. Sie kommt auch, wie beim Bleiweiß, mit Schwerspat verschnitten in den Handel, als I. Beisorte mit 20 %, II. Beisorte mit 40 % Verschnitt. Der Schwerspat wird vorher mit Teerfarben rotgefärbt und wird als Mischrot gehandelt.

Die Fabrikation der Mennige, welche früher hauptsächlich in England erfolgte, ist jetzt in Deutschland stark vertreten und außer an Bleihütten vielfach auch an Bleiweißfabriken angegliedert; der Hauptsitz ist demnach das Rheinland.

Die hygienischen Vorschriften, welche für das Bleiweiß gegeben sind, gelten auch für Mennige.

Braune Bleifarbe. Das Bleisuperoxyd, das beim Behandeln von Mennige mit Salpetersäure zurückbleibt, kann nach dem Auswaschen auch als braune Farbe Verwendung finden. Hauptsächlich wird es aber zur Bildung der braunen Köpfe der Streichhölzer, seines Sauerstoffgehaltes wegen, benutzt (s. Bleiverbindungen).

Literatur: „Handbuch der Farbenfabrikation“ von G. ZERR und R. RÜBENCAMP. Dresden 1906. – J. G. GENTELES Lehrbuch der Farbenfabrikation. 3. Aufl. von Dr. A. BUNTROCK. Braunschweig 1909. Kalkow.

Bleifolie enthält 5,49 % Aluminium, 6,93 % Eisen und dient als Packmaterial für Kautschuk. Oberhoffer.

Bleiglasur s. Tonwaren.

Bleihaltige Bronze (Spezialbronze) wird ausschließlich als Lagermetall verwendet. Nachteil: das Blei seigert stark. GUILLET empfiehlt für große Geschwindigkeiten und mittlere Belastungen (60–65 kg/qcm) 84 % Kupfer, 8 % Zinn, 8 % Blei. Oberhoffer.

Bleihaltiges Messing (Spezialmessing). Das Blei löst sich nicht im Messing. Bis rund 0,5 % verändert Blei die Eigenschaften des Messings kaum; das Blei findet sich ohne die Absicht des Zusatzes in vielen Messingsorten; mehr als 7 % setzt man nicht zu. Zweck des Zusatzes: Erleichterung der Bearbeitung durch Drehen u. dgl. Wird hauptsächlich der Messingsorte mit 60 % Cu zugesetzt. Oberhoffer.

Bleipflaster s. Galenische Präparate.

Bleistifte sind in Holz gefaßte oder zum Einschieben in besondere Halter bestimmte dünne Stangen (Minen) aus Graphit resp. Mischungen von Graphit und Ton (Kaolin). Ersetzt man den Graphit durch gefärbte Körper (Farbstoffe, Farberden, Erdfarben), so erhält man die Farb- und Tintenstifte.

Die ersten Bleistifte wurden in England aus den Graphitblöcken der 1564 in Borrowdale entdeckten Graphitgrube hergestellt. Die Blöcke wurden zu dünnen Platten zersägt und diese nach dem Glätten in quadratische Stifte zerschnitten, die direkt in Holz gefaßt wurden. Später wurde versucht, auch die Graphitabfälle durch Zusatz von Bindemitteln wie Gummi arabicum, Leim, Schwefel etc. zu einer festen Masse zu vereinigen, die dann genau wie die Graphitblöcke verarbeitet wurden. Jedoch lieferte dieses Verfahren keine brauchbaren Resultate; ein bedeutender Fortschritt wurde erst durch die Verwendung von Ton als Bindemittel erzielt, das 1795 von CONTÉ eingeführt wurde. Die erste deutsche Bleistiftfabrik wurde 1761 von FABER in Stein bei Nürnberg gegründet.

Die Fabrikation der Bleistifte zerfällt:

- a) in die Herstellung der *Minen*, die aus Graphit und Ton bestehen;
- b) in die Bearbeitung des die *Minen* umgebenden Holzes.

a) Herstellung der *Minen*.

Graphit, der sich für die Bleistiftfabrikation gut eignet, stammt aus Gruben, die sich in Rußland (Sibirien), Böhmen, Spanien, Mexiko und Ceylon befinden, da die Borrowdale-Grube jetzt erschöpft ist.

Der Ton soll fett, zäh, von bläulicher Farbe und frei von Eisenoxyd sein, wie er in Bayern gefunden wird.

Graphit und Ton werden jeder für sich zerkleinert, fein gemahlen und durch Schlämmen gereinigt. Man bewerkstelligt dies, indem man die Rohprodukte in großen

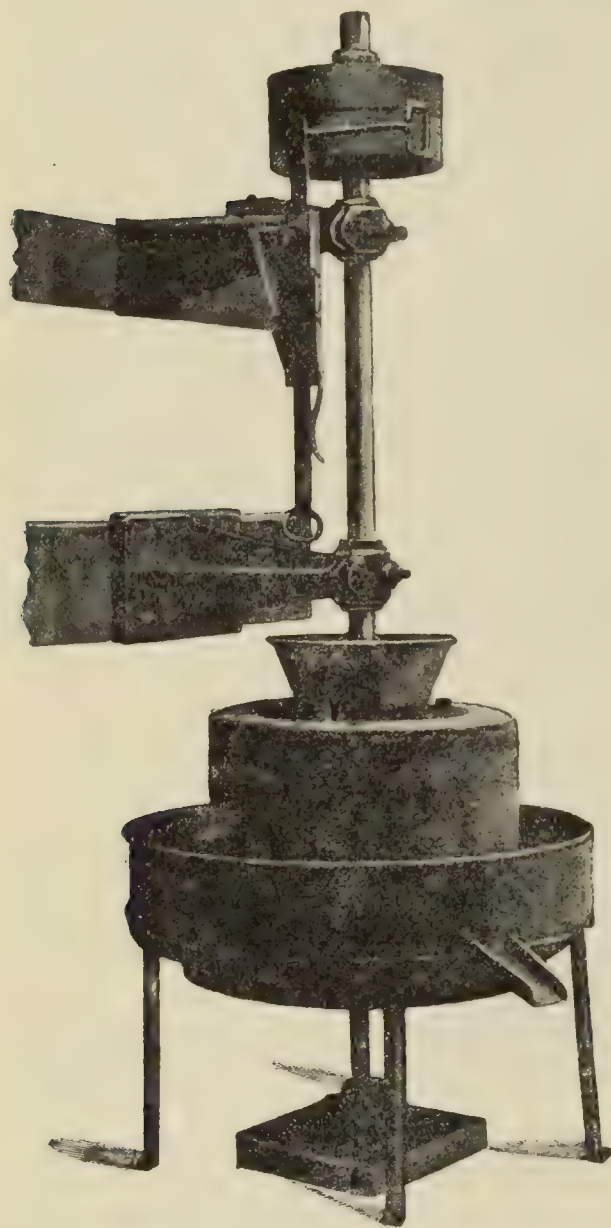


Abb. 310. Böhmisches Mühle
von G. MUSSMANN, Nürnberg.

Fässern mit Wasser aufweicht, die Masse ordentlich umrührt und alsdann durch eine Reihe terrassenförmig hintereinander angeordneter Schlämmfässer weiterleitet. Diese Fässer sind auf Stufen von ca. 30 cm Höhe terrassenförmig aufgestellt. Die fremden sandigen Bestandteile sinken als die schwereren zu Boden, während der Graphit resp. der Ton als das leichtere Material in der Schwebe bleibt und sodann durch einen über der halben Höhe angebrachten, geöffneten Hahn in das zunächst darunter stehende Faß abfließt. Auf diese Weise wandern die Materialien immer weiter abwärts, wobei die Masse ständig aufgerührt wird und durch ein feines, unter dem Hahn befindliches Sieb fließt. Es wird sich alsdann in dem untersten Fasse das feinste Produkt ansammeln.

Nunmehr werden der gereinigte Graphit und Ton zusammengemengt. Man benötigt ca. $\frac{2}{3}$ Graphit auf $\frac{1}{3}$ Ton; jedoch richtet sich der Zusatz von Ton nach dem Grade der Festigkeit bzw. dem Härtegrad, den man zu erreichen wünscht. Je mehr Ton man zugibt, desto härter wird die Graphitmine.

Diese Mischung wird sodann, erstens, um eine gute Verbindung des Graphites mit dem Ton zu erhalten, und zweitens, um ein feinst zerkleinertes Produkt zu bekommen, unter Zusatz von Wasser in eigens dafür konstruierten Mühlen je nach der gewünschten Feinheit und Qualität längere oder kürzere Zeit gemahlen. Dieses Mahlen ist einer der wichtigsten Vorgänge in der Bleistiftfabrikation. Eine der gebräuchlichsten Mühlen ist die sog. Böhmische Mühle (Abb. 310), welche aus zwei exzentrisch zueinander laufenden, schweren Granitsteinen besteht, umgeben von einer Kupferzarge mit Kupfertrichter.

Nachdem die gemahlene Masse in Filterpressen zu Kuchen entwässert worden ist, werden diese in angefeuchtetem Zustande in Spezialmaschinen (Abb. 311) zuerst einige Male gewalzt, um die Filterpreßkuchen zu zerkleinern und eine größere Dichtigkeit der Masse zu erzielen, und alsdann durch eine Minenpresse (s. Abb. 312) hindurchgepreßt. Zu diesem Zweck füllt man das Gemisch in den Stahlzylinder der Presse, an dessen unterem Ende eine kleine Düse

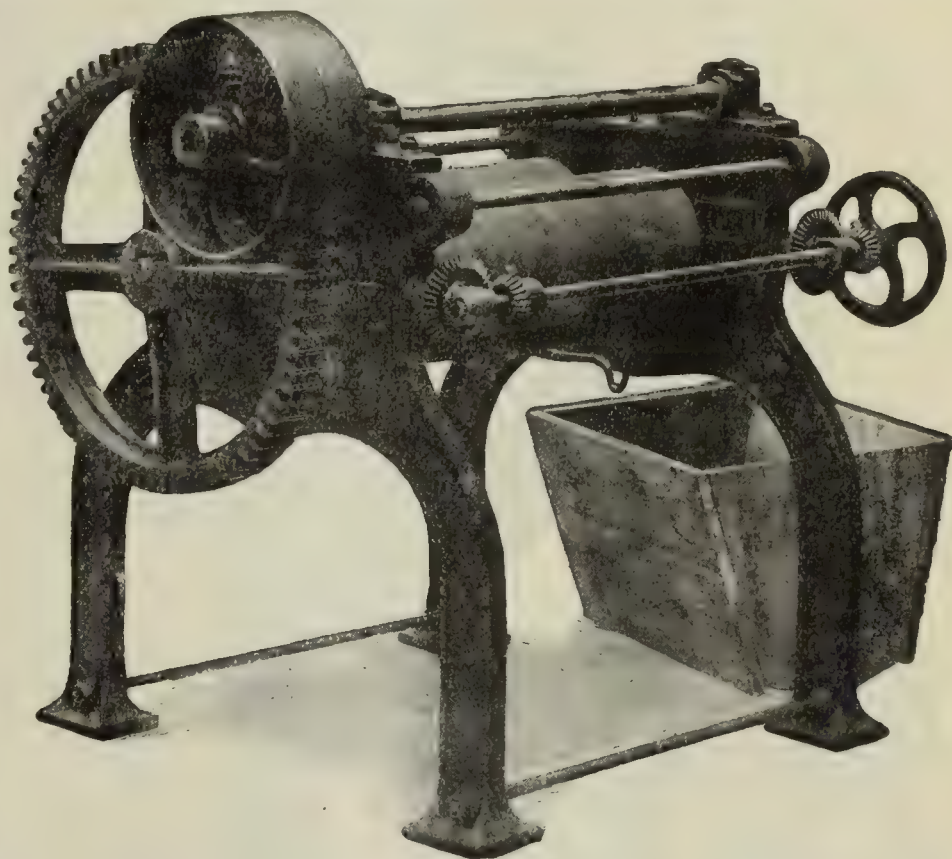


Abb. 311. Quetschwalze von G. MUSSMANN, Nürnberg.

aus sehr hartem Material (Korund) sitzt, deren Öffnung die Stärke der herzustellenden Mine bestimmt. Die Masse wird einige Male durch die Presse mit hohem Druck hindurchgearbeitet, damit sie möglichst kompakt wird; zum Schlusse werden die biegsamen Minenstränge auf die sog. Auflegebretter in parallelen, geraden Fäden aufgelegt, hier, da sie noch sehr weich und noch nicht schreibfähig sind, getrocknet, auf die gewünschte Länge geschnitten und geradegerichtet. Um diese Minen schreibfähig zu machen, werden sie in besonderen Brennöfen gebrannt. Die zugeschnittenen, geradegerichteten, jedoch noch weichen Minen müssen deshalb in Glühkästen (luftdicht abgeschlossene Tongefäße) eingelegt und auf ungefähr 1000° erhitzt werden. Je härter der Stift werden soll, umso größer muß der Gehalt an Ton und umso höher die Brenntemperatur sein. Die Graphitmine wird dadurch fest und schreibfähig.

Farbminen sind eine Mischung von Erdfarben mit Kaolin. Letzterer kommt hauptsächlich aus Böhmen, Bayern und auch aus England. Der Zusatz von Kaolin, welcher gereinigt und feinst gemahlen werden muß, ist je nach der zu verarbeitenden Farbe verschieden. Die Mischung wird dann ebenso weiter behandelt wie bei den Graphitminen; sie wird also feinst gemahlen, gut gewalzt, mehrmals gepreßt, in

Strängen von ca. 3–6 mm Durchmesser auf Bretter aufgelegt, geschnitten und geradegerichtet. Das Brennen fällt hier weg; jedoch ist bei Farbminen noch eine Behandlung mit flüssigem heißem Wachs nötig, um genügend Festigkeit und Schreibfähigkeit zu erreichen.

Tintenminen sind eine Mischung von Anilinfarben mit Kaolin. Je nach der gewünschten Farbe nimmt man Methylviolett oder Eosin etc. Die Bearbeitung ist dieselbe wie bei den Graphitminen; doch fällt auch hier das Brennen weg.

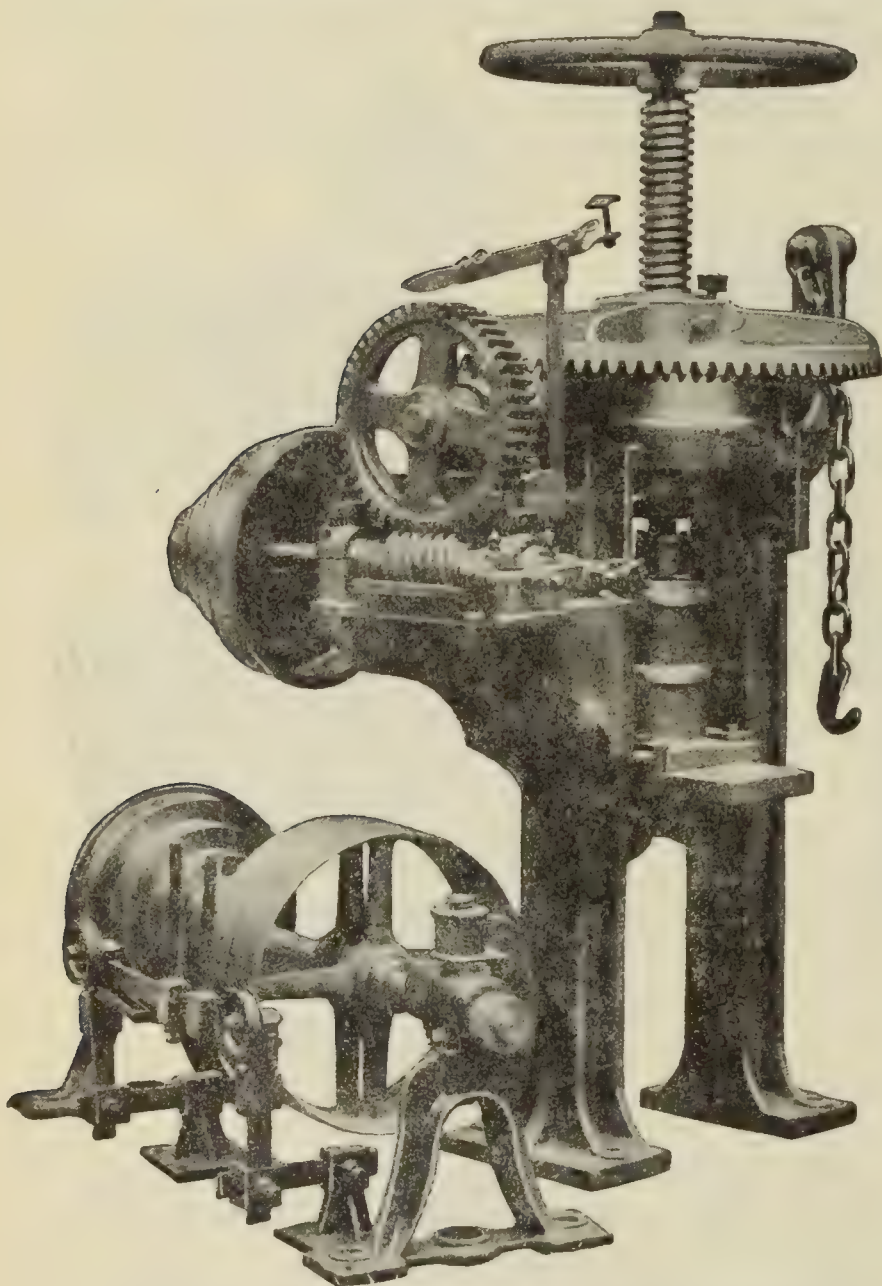


Abb. 312. Minenpresse von G. MUSSMANN, Nürnberg.

b) Das Einlegen der Minen in Holz.

Die fertigen Minen werden nun mit der sie schützenden Holzhülle umgeben. Das geeignetste Holz ist das Zedernholz. Es wird größtenteils aus den Vereinigten Staaten von Amerika bezogen. Es ist rar geworden, da riesige Mengen jährlich gebraucht werden und nicht für genügenden Nachwuchs gesorgt worden ist. In neuester Zeit wird auch aus unseren Kolonien in Ostafrika – aus dem Schume-Wald – Zedernholz importiert, welches guten Ersatz für das amerikanische Holz bietet.

Die Zedernblöcke werden auf einer Gattersäge zu gleichmäßigen Brettern längs geteilt. Diese werden mittels Kreissägen in Klötze von einer Bleistiftlänge geschnitten und diese wiederum zu Brettchen zersägt, u. zw. von einer halben Bleistiftdicke und

einer Breite, welche einer sechsfachen Bleistiftstärke entspricht, um auf diese Weise bei der Verarbeitung sechs Stifte zu gleicher Zeit zu erhalten. Die Brettchen müssen, um das Krummwerden der Stifte und das Ausschwitzen des Holzes zu vermeiden, in großen, geheizten Trockenräumen gründlich getrocknet werden. Alsdann werden sie durch Nutmaschinen mittels schnell rotierender Messer mit genau zu dem halben Durchmesser passenden Nuten versehen. Nunmehr müssen die Minen in die Brettchen eingelegt werden. In einer Maschine werden letztere automatisch über eine mit Bürsten besetzte Walze geschoben, die den Leim aufstreicht, alsdann auf ein Transportband geworfen, das über einen dazwischen gestellten Tisch läuft, an dessen beiden Längsseiten die Mineneinleger sitzen, welche in die Nuten der mit Leim gestrichenen Bretter Blei-, Farb- oder Tintenminen ein-

legen und je ein Brettchen als Deckel aufsetzen. Die geleimten Brettchen werden in Pressen so lange unter Druck gehalten, bis sie getrocknet sind; dann werden sie auf Abschleifmaschinen an den Enden glatt und auf gleiche Länge geschliffen.

Zum gleichzeitigen Vorhobeln der einen und Fertighobeln der zweiten Seite der geleimten Brettchen dienen Doppelhobelmaschinen, welche vermittlems rasch rotierender Messer den Bleistiften die gewünschte runde, eckige oder ovale Form geben.

Alsdann müssen die Stifte poliert werden. Es ist dies bei allen feinen Sorten Handarbeit, während die halbfeinen und billigen Bleistifte auf Maschinen poliert werden; diese sind meist so konstruiert, daß durch ein Rad Polierflüssigkeit aus einem Gefäß in eine Vertiefung gebracht wird, durch welche der Stift automatisch geschoben wird, um dann von einer Filzpackung poliert zu werden.

Hierauf werden die Stifte an den beiden Kopfenden geschärft, d. h. die Politur welche daran haftet, wird abgeschnitten, und gleichzeitig werden die Stifte auf ganz gleiche Länge gebracht.

Nun werden die Bleistifte mit dem Firmenstempel versehen, wozu man sich meist automatischer Maschinen bedient. Der Stempel geht selbsttätig zur Bronzefaufnahme auf eine Walze und wird dann automatisch auf den Stift gedrückt. Die feinen Stifte werden mit echtem Blattgold auf ähnlich konstruierten Maschinen gestempelt.

Zum Schlusse werden die Stifte auf Dutzende gebündelt und dann in Schachteln verpackt dem Handel übergeben.

Jos. Illfelder.

Bleiverbindungen. An dieser Stelle sollen die technisch wichtigen Verbindungen des Bleis behandelt werden, soweit sie nicht unter Bleifarben besprochen worden sind.

Bleiacetat s. Essigsäure.

Bleiantimoniat, Neapelgelb s. Antimonverbindungen, Bd. I, S. 526.

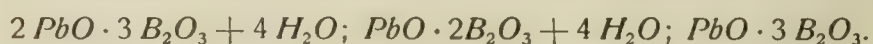
Bleiarсенat, $Pb_3(AsO_4)_2$, entsteht durch Fällung von Bleizucker mit käuflichem Natriumarsenat als weißes, in Wasser, Ammoniak und Ammonsalzen schwer lösliches Pulver, das sich beim Erhitzen unterhalb der Schmelztemperatur gelb färbt (Sp. U. PICKERING, *Soc.* 91/92, 307 [1907]). Setzt man Bleinitrat mit Natriumarsenat um, so wird vorwiegend Dibleiarсенat gebildet. In eigenartiger Weise wird diese Reaktion im A. P. 870915 (C. V. VREELAND) ausgenutzt. Man elektrolysiert Natriumnitratlösung an Bleianoden. Als Kathode dient Eisen. Während sich an dieser Ätznatron neben Wasserstoff bildet, entsteht an den Anoden Bleinitrat, das mit kontinuierlich zufließender Natriumarsenatlösung Bleiarсенat unter Regenerierung des Natriumnitrats liefert.

Die Verbindung wird in Amerika und Frankreich in beträchtlichen Mengen zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen, namentlich der Weinstöcke, benutzt (s. Arsensäure, Bd. I, 577). Sie besitzt in ganz hervorragender Weise die Eigenschaft, auf der pflanzlichen Epidermis zu haften. Doch kann es unter Umständen vorkommen, daß eine geringe Menge Blei in den Wein übergeht (H. ASCRUC, A. COUVERGNE und J. MAHOX, *C. r.* 152, 1860 [1911]; L. MOREAU und F. VINET, *C. r.* 152, 1057 [1911]; *A. ch. anal. appl.* 16, 94 [1911]).

Bleiarсенit, $Pb_3(AsO_3)_2$, ist ein weißes Pulver, dessen Farbe beim Trocknen an der Luft grau bis schwärzlich wird. Das Salz ist in Wasser wenig, in Natronlauge leicht löslich. Es entsteht, wenn man eine alkalische Bleilösung mit Natriumarsenitlösung oder basische Bleiacetatlösung bei Kochhitze mit arseniger Säure versetzt. Ferner sind Bleiarсенite der Formeln $Pb(AsO_2)_2$ und $2PbO \cdot As_2O_3$ bekannt.

Bleiazid, $Pb(N_3)_2$, bildet farblose, glänzende Nadeln, die dem Chlorblei täuschend ähnlich sehen, aber schon bei gelindem Erwärmen mit furchtbarer Gewalt explodieren. Sie werden deshalb zweckmäßig unter Wasser aufbewahrt. 1 l siedendes Wasser löst $\frac{1}{2}$ g der Substanz. In Ammoniak ist sie praktisch unlöslich. Sie färbt sich am Licht etwas gelb und zersetzt sich beim Erwärmen mit Essigsäure oder Kochen mit Wasser. Zur Darstellung fällt man eine Lösung von Azoimidnatrium oder -ammonium mit Bleiacetat, von dem man keinen Überschuß anwenden darf, da sich Bleiazid in diesem löst (TH. CURTIUS, *B.* **24**, 3345 [1891]). Die Verbindung dient als Initialzünder (L. WÖHLER, *Z. angew. Ch.* **24**, 2095 [1911]). Vgl. Explosivstoffe.

Bleiborat. Das Metaborat, $Pb(BO_2)_2 \cdot H_2O$, scheidet sich beim Vermischen kalter konz. Lösungen von Bleinitrat und Borax als weißer Niederschlag ab. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, leichter in verdünnter Essig- und Salpetersäure. Durch Wasser wird es hydrolysiert. Hierbei entstehen die Salze:



Diese schmelzen beim Erhitzen zu farblosen oder schwach gelben, stark lichtbrechenden Gläsern zusammen. Auch durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit Bleioxyd in beliebigen Verhältnissen werden Gläser erhalten, deren Härte mit dem Borgehalte zunimmt. Bleiborat eignet sich ferner zur Herstellung von Ölfarben (J. MEURANT, *D. R. P.* 223754). Im Leinölanstrich leistet es dem Meerwasser bei gleichzeitiger Lufteinwirkung länger Widerstand als andere Bleifarben und wird deshalb zum Anstreichen von Schiffen, Brücken, Schleusen etc. besonders empfohlen. S. ferner Sikkative.

Bleicarbonate.

a) Neutrales Bleicarbonat, $PbCO_3$, kommt in der Natur in weißen, durchscheinenden, wohlausgebildeten rhombischen Krystallen als Weißblei oder Cerussit, ferner in Doppelverbindung mit 1 Mol. Bleichlorid als Weißhornerz oder Bleihornerz vor. *D* 6,47 (6,60). Zur künstlichen Darstellung fällt man Bleinitrat oder -acetatlösung mit überschüssigem Alkalicarbonat, am besten Ammoncarbonat, oder leitet Kohlensäure in verdünnte kalte Bleiacetatlösung ein. Bei langsamer Bildung scheidet es sich krystallinisch in sechseitigen Tafeln aus. Es ist erst in 23 000 T. Wasser löslich, leichter bei Gegenwart von Ammonsalzen, besonders Salmiak, und namentlich von Kohlensäure. Durch kaltes Wasser wird es nicht verändert, durch heißes in basische Salze übergeführt (R. SALVADORI, *G.* **34**, I, 87 [1904]). Beim Erhitzen zerfällt es in Kohlensäure und Bleioxyd, eine Reaktion, die bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit reversibel ist. Schließlich sei noch auf die merkwürdige Eigenschaft der Lävulose aufmerksam gemacht, Bleicarbonat bei Gegenwart von Soda in Lösung zu halten (J. STERN und P. HIRSCH, *Z. angew. Ch.* **7**, 116 [1894]).

Neutrales Bleicarbonat kommt als Anstrichfarbe unter dem Namen „Silberweiß“ in den Handel, hat aber keine technische Bedeutung. S. Bleifarben, S. 696.

b) Basisches Bleicarbonat, Bleiweiß, s. Bleifarben, S. 680.

Bleichloride. a) Neutrales Bleichlorid, $PbCl_2$, findet sich natürlich als Cotunnit in rhombischen Krystallen im Krater und den Lavaströmen des Vesuvs, ferner in Verbindung mit Bleioxyd und Bleicarbonat (Bleihornerz). Es bildet weiße, seidenglänzende, rhombische Krystalle (*D* 5,802), zuweilen große rhombische Blättchen oder Pyramiden, meist aber ein mehr oder minder feines krystallinisches Pulver. *Schmelzp.* ca. 500°; *Kp* 956°; spez. Wärme bei 0–100° 0,0650. Es destilliert im Kohlensäurestrom unzersetzt und gibt erst bei hoher Temperatur Chlor ab. 1 l ge-

sättigte wässrige Lösung enthält bei 8° 7 g $PbCl_2$, bei 15° 9,09 g, bei 25° 10,8 g, bei 100° 33,4 g. Bei Anwesenheit von Salzsäure, Natrium- und Calciumchlorid ist die Löslichkeit geringer. Auch Alkohol und Glycerin nehmen etwas Bleichlorid auf. Natriumacetat, besonders aber Natriumthiosulfat sowie Kali- und Natronlauge lösen es leicht. Wasserstoff und Kohle bei Gegenwart von Dampf reduzieren geschmolzenes Bleichlorid. Für sich allein zersetzt Wasserdampf die Verbindung bei Temperaturen von 110° ab zu Bleioxchlorid und Salzsäure. Leitet man Chlor in Bleichchloridlösung, so entsteht eine rote Flüssigkeit, die $PbCl_4$ enthält. Geschmolzenes Bleichlorid bildet nach dem Erkalten eine hornartige, schneidbare Masse, die in der Technik den Namen Hornblei führt. Die Substanz gibt mit Pyridin und Thioharnstoff Doppelverbindungen.

Zur Darstellung behandelt man Bleioxyd mit Salzsäure oder fällt ein lösliches Bleisalz mit Kochsalzlösung oder besser mit Salzsäure. Man löst granuliertes Blei in verdünnter Salpetersäure auf und versetzt die Flüssigkeit mit Salzsäure. Die vom Niederschlag befreite Lösung, welche die gesamte Salpetersäure enthält, dient zum Lösen neuer Bleimengen. Wenn man einen Überschuß von Salzsäure angewandt hat, so geht nunmehr dieser Lösungsprozeß schwieriger von statten, weil sich die Bleikörner schnell mit einer Kruste von Bleichlorid überziehen, die den weiteren Angriff der Säure hindert. Man tut deshalb gut, der Abfallsalpetersäure so viel Bleinitratlösung zuzufügen, wie zum Ausfällen der vorhandenen Salzsäure notwendig ist, bevor man sie wieder zum Auflösen von Metall benutzt (W. SHAPLEIGH, *D.R.P.* 52620). Bequemer gestaltet sich die Gewinnung von Bleichlorid, wenn man es durch Umsetzung von technischem Bleiweiß mit Salzsäure darstellt. Man verreibt die Farbe auf Trichtermühlen auf das feinste mit Wasser und fügt unter energischem Rühren so lange Säure hinzu, als noch Aufbrausen stattfindet. Ein erheblicher Überschuß von Salzsäure muß vermieden werden. Nötigenfalls muß man ihn durch vorsichtigen Zusatz von Bleiweiß abstumpfen. Das so entstandene Bleichlorid ist äußerst fein verteilt. Es dient in Pastenform zur Fabrikation von Bleichromat.

b) Bleioxchloride. Basische Bleichloride kommen in der Natur in wechselnder Zusammensetzung vor (Matlockit, Penfieldit, Mendipit). Die Verbindung $PbCl_2 \cdot PbO$ bildet lange dünne Nadeln, welche nicht unzersetzt schmelzen. Sie zersetzt sich von 524° ab, bei 615° ist sie völlig geschmolzen. Nach dem Wiedererstarren ist sie graubraun gefärbt, liefert aber ein fast weißes Pulver. Ihr Hydrat $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$ wird technisch durch Behandlung von Bleiglätte mit Kochsalz hergestellt. 100 T. feingemahlene Glätte werden mit 10 T. Kochsalz innig gemischt und in geräumigen gußeisernen oder hölzernen Gefäßen mit warmem Wasser zu einem steifen Brei angerührt. Dieser wird 12–15 Stunden lang gründlich durchgearbeitet. Da er sich hierbei stark aufbläht, muß er mit etwas warmem Wasser auf die frühere Konsistenz gebracht werden. Nach 4–5 Tagen, während deren die Masse tagsüber energisch bei 20–24° gerührt wird, ist kein unzersetztes Bleioxyd mehr vorhanden und die Mischung rein weiß geworden. Aus der Reaktionsgleichung $2 PbO + 2 NaCl + 2 H_2O = PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2 + 2 NaOH$ ersieht man, daß bei dem Prozesse Natronlauge entsteht. Diese muß durch Auswaschen oder durch Abstumpfen mit einer Mineralsäure entfernt werden, kann aber bei der Masse verbleiben, wenn man diese zur Herstellung basischer Bleichromate verwenden will. Die Herstellung von Bleichromat bildet die Hauptanwendung des Bleioxchlorids.

Dasselbe Bleichlorid entsteht, wenn man eine heiße konz. Lösung von Bleichlorid mit Kalkwasser fällt. Ersteres muß im Überschuß vorhanden sein. Das entstandene Produkt kommt als PATTISSONS Bleiweiß in den Handel, s. Bleifarben

S. 696. Glüht man trockenes Bleioxychlorid, so entsteht das ockergelbe TURNERS-Gelb, angeblich $PbCl_2 \cdot 3PbO$, aber wohl nicht einheitlich. Es ist jetzt ebenso wenig mehr im Handel, wie das Kasseler Gelb, das durch Zusammenschmelzen von 10 T. Bleiglätte und 1 T. Salmiak erhalten, ein Bleioxychlorid der Formel $PbCl_2 \cdot 7PbO$ sein soll, jedenfalls aber auch keine reine chemische Verbindung darstellt.

Bleichromate. a) Neutrales Bleichromat, $PbCrO_4$, wird als Mineral Rotbleierz in monoklinen, dunkelgelben Krystallen gefunden, künstlich durch Fällung einer Bleisalzlösung mit Kaliumchromat oder -bichromat als amorphes orangegelbes, bei langsamerem Entstehen krystallinisches Pulver von rötlicherem Farbton erhalten. D_{15}^{15} 6,123. Es ist als wichtigste gelbe Farbe trotz großer Giftigkeit unentbehrlich, s. Chromfarben.

b) Bleibichromat, $PbCr_2O_7$, braunrote Kryställchen, dargestellt durch Einwirkung von Chromsäure auf Bleichromat oder Bleioxyd.

c) Basische Bleichromate. Die Verbindung $2PbO \cdot CrO_3$ entsteht durch Verrühren einer Paste des neutralen Salzes mit Bleiglätte oder besser durch Behandlung von basischem Bleiacetat mit Kaliumchromat oder des oben beschriebenen rohen alkalihaltigen Bleioxychlorids mit einem Chromat. Es ist unter dem Namen Chromrot eine der wertvollsten Mineralfarben, s. Chromfarben. Die Verbindung $3PbO \cdot CrO_3$ kommt in glänzenden roten hexagonalen Prismen als Melanochroit oder Phönicit natürlich vor, kann aber auch künstlich erhalten werden.

Blei, harzsaures, Bleiresinat, wird durch Fällung von harzsaurem Natrium mit einem Bleisalz oder durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit Kolophonium dargestellt. Im ersteren Falle enthält es beträchtliche Mengen von Wasser. Gutes Bleiresinat ist in Chloroform und in heißem Terpentinöl völlig löslich. Es wird Farbanstrichen zugesetzt, um ihr Trocknen zu beschleunigen. Weiteres s. Sikkative.

Blei, holzessigsaures, holzölsaures, s. Essigsäure.

Blei, leinölsaures, s. Sikkative.

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, krystallisiert in regelmäßigen Oktaedern oder deren Kombination mit Würfeln und Pentagondodekaedern, kann aber auch monokline Krystalle bilden. Aus reinem Wasser erhalten, sind sie porzellanartig trübe, weil sie dann etwas basisches Salz enthalten, aus schwach salpetersaurer Lösung wasserhell. D_{20}^{20} 4,530. Brechungsindex bei 20° 1,7820 für Natriumlicht. Die Substanz löst sich wie die meisten Salze in Wasser unter Volumenverminderung. Bei 0° lösen 100 T. Wasser 38,8 T. Salz, bei 10° 48,3 T., bei 20° 56,5 T., bei 30° 66 T., bei 40° 75 T., bei 50° 85 T., bei 60° 95 T., bei 80° 115 T., bei 100° 138,8 T. Salpetersäure setzt die Löslichkeit stark herab. 100 T. Methylalkohol lösen bei $20,5^\circ$ 0,04 T., Äthylalkohol 1,37 T. Beim Erhitzen zersetzt sich Bleinitrat unter Entwicklung von Sauerstoff und Stickoxyden. Feuchtes Salz gibt diese schon bei 100° ab, ganz reines erst bei $205-223^\circ$, lebhaft bei 357° . Es hinterbleibt schließlich Bleioxyd:



Als Zwischenprodukte entstehen basische Nitrats, von denen die Verbindung $Pb(NO_3)_2 \cdot 2PbO$ erst bei Rotglut Bleioxyd liefert. Bleinitrat bildet eine große Anzahl basischer Nitrats und Komplexsalze, die aber kein technisches Interesse haben. Es verbindet sich ferner mit Pyridin und Thioharnstoff. Die Handelsware ist selten nennenswert verunreinigt.

Zur Darstellung löst man Bleiglätte oder Bleiweiß in heißer verdünnter Salpetersäure und läßt die sauer reagierende Lösung in Steingutgefäßen krystallisieren, oder man geht direkt vom metallischen Blei aus, das man vorher granuliert hat. Die Darstellung bietet keinerlei erwähnenswerte Besonderheiten. In Zündholzfabriken gewinnt man bei der Behandlung der Mennige mit Salpetersäure neben dem Hauptprodukt Bleisuperoxyd eine Lauge, die Bleinitrat enthält und zur Krystallisation eingedampft wird.

Die Verbindung wird in der Zündholzindustrie gebraucht. Sie dient zur Herstellung von Bleichlorid, von Bleichromaten und Farblacken. In diesen Fällen verwendet man natürlich nicht die Krystalle, sondern die ursprüngliche Lösung. Aus Bleinitrat kann durch Umsetzung mit Ammoniak ein besonders reines und haltbares Ammonnitrat erhalten werden (MILIS, *D. R. P.* 164609), jedoch hat diese Methode kein technisches Interesse. Schließlich ist die Verbindung als guter und billiger Ersatz des Kupfersulfats in der Färberei vorgeschlagen worden, weil sie mit Chrombeize und Hämatein ein schönes Schwarz erzeugt (M. R. MOFFAT und H. S. SPIRA, *Textil- und Färberztg.* 5, 349 [1907]).

Bleinitrit, $Pb(NO_2)_2 \cdot H_2O$, wird durch Umsetzung von Bleichlorid mit Silbernitrit als äußerst lösliche und zersetzliche Substanz erhalten. Sie bildet ein basisches Nitrit $Pb(NO_2)_2 \cdot Pb(OH)_2$, ferner Doppelsalze mit Alkalinitriten und mit Bleinitrat. In der älteren Literatur sind zahlreiche Bleinitrite beschrieben, deren Zusammensetzung erst von CHILOSOTTI aufgeklärt wurde (*Rend. d. Accad. d. Lincei* 17, I, 824; II, 173–474 [1908]) Eine technische Verwendung haben sie nicht.

Bleioxalat, s. Oxalsäure.

Bleioxyde. a) Bleisuboxyd, Pb_2O , ein samtschwarzes Pulver, das durch Erhitzen von Bleioxalat gewonnen wird, hat keine technische Bedeutung. Es ist die Ursache des Anlaufens des Bleis. (S. TANATAR, *Z. anorg. Ch.* 27, 304 [1901]).

b) Bleioxyd, Bleiglätte, Glätte, Silberglätte, Goldglätte, Schuppenglätte, Königsgelb, Neugelb, Massicot, Lithargyrum, PbO , kann in verschiedenen Modifikationen hergestellt werden. Gelbes Oxyd entsteht durch Kochen von Bleihydroxyd mit 10%iger Natronlauge als gelblich-grünes krystallinisches Pulver (D_{20}^4 9,50–9,52), das beim Reiben gelbbraun wird. Erhitzt man es dann auf 620° , so sieht es nach dem Erkalten wieder hellgelb aus. Die gelbe Form ist also bei 620° stabil, bei gewöhnlicher Temperatur instabil. Beide Produkte zeigen aber gleiche Löslichkeit und Leitfähigkeit und müssen deshalb als identisch betrachtet werden. Rotes Bleioxyd wird erhalten, wenn man Bleihydroxyd mit konz. Lauge kocht. Es ist beständiger und weniger löslich als die gelbe Modifikation, D 9,28.

Bleioxyd krystallisiert beim Abkühlen der geschmolzenen Glätte in rhombischen Oktaedern. Der *Schmelzp.* liegt bei ca. 880° . Schon unterhalb desselben verdampft es mit erheblicher Geschwindigkeit. Es löst sich erst in 7000 T. Wasser. Die Reduktion mit Kohle setzt bei 400 – 500° deutlich ein. Auch Kohlenoxyd, Cyankalium, Natrium und Carbide reduzieren es leicht. Wasserstoff liefert über 235° Blei, unterhalb dieser Temperatur Bleisuboxyd.

Die Verbindung ist amphoterer Natur und löst sich deshalb in Säuren und Alkalien. Konz. Salzsäure liefert weißes Chlorblei, Jodwasserstoffsäure gelbes Jodblei, Schwefelwasserstoff schwarzes Sulfid. Flußsäure greift nicht merklich an. In Berührung mit Glas bildet die wässrige Bleioxydlösung Bleisilicate. Aus Salmiak wird Ammoniak freigemacht. Beim Kochen von Bleioxyd mit Kochsalzlösung entstehen Bleioxychloride neben Ätznatron („SCHEELEScher Ätznatronprozeß“). Von Zuckerlösung wird Bleioxyd namentlich bei Gegenwart von Alkali in beträchtlicher Menge aufgenommen, indem es mit dem

Zucker Komplexverbindungen bildet. Mit Kieselsäure²² und Silicaten verschmolzen, liefert es leichtschmelzbare Gläser. In Mischung mit Kautschuk, besonders den gewöhnlichen Rohgummisorten, übt es einen sehr günstigen Einfluß auf den Vulkanisationsprozeß aus. Gleich anderen Bleiverbindungen beschleunigt es das Eintrocknen des Leinöls an der Luft.

Als Handelsprodukte sind Bleiglätte und Massicot streng zu scheiden. Sie entstehen auf verschiedenen Wegen und haben nicht nur abweichende äußere Eigenschaften, sondern auch in einzelnen Fällen ein anderes chemisches Verhalten (s. Bleifarben S. 697). Bleiglätte ist als geschmolzenes, krystallinisch erstarrtes Bleioxyd aufzufassen. Es ist zur Herstellung von Mennige ungeeignet. Bei schnellem Erkalten ist es von gelblicher, bei langsamem Erkalten von rötlicherer Färbung (Goldglätte). Letztere wird durch Spuren von Beimengungen (Mennige u. s. w.) bedingt. Massicot ist ein gelbliches Pulver von amorpher Struktur.

Löst man Bleiglätte in Essig- oder Salpetersäure, so bleiben Schwerspat, Ocker, Ton, Sand u. s. w. ungelöst zurück und können also leicht erkannt werden. Absichtliche Beimengungen sind sehr selten. BECK, *Z. anal. Ch.* 47, 466 [1908]; SACHER, *Ch. Ztg.* 32, 62 [1908]; *Lunge-Berl* II, 95. Der Gehalt an Kupferoxyd soll 0,0017%, an Antimonoxyd 0,006% und an Wismutoxyd 0,008% nicht übersteigen, wenn das Bleioxyd in der Glasfabrikation Anwendung finden soll.

Es dient in erster Linie besonders zu Krystall- und Flintglas, zu Straß, zu Glasuren, ferner als Flußmittel in der Glas- und Porzellanmalerei. Ein großer Teil des Bleioxyds wird auf andere Bleiverbindungen weiterverarbeitet, so auf Mennige, Bleisuperoxyd, Plumbate, Bleizucker, Bleiessig, Bleiweiß, Chromgelb. Eine geringe Menge findet bei der Herstellung von Firnissen und Pflastern Verwendung.

c) Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, wird durch Alkalien aus den Lösungen der Bleisalze als weißer, voluminöser Niederschlag gefällt. Beim Stehen einer heißfiltrierten Lösung von Bleiglätte in Kalilauge scheidet sich die Verbindung $2PbO \cdot H_2O$ in stark lichtbrechenden, glänzenden Krystallen ab. $3PbO \cdot H_2O$ entsteht aus Blei an feuchter, kohlendensäurefreier Luft. Ferner krystallisiert es in glänzenden Oktaedern aus, wenn man eine gesättigte Lösung von basischem Bleiacetat mit wässrigem Ammoniak in verschlossener Flasche mischt. Im ersteren Falle bildet sich gleichzeitig eine äquivalente Menge Wasserstoffsuperoxyd: $Pb + 2H_2O + O_2 = Pb(OH)_2 + H_2O_2$. Bleihydroxyd ist ein weißes, mikrokristallinisches Pulver, das rotes Lackmuspapier bläut. Bei 130° gibt es Wasser mit merklicher Geschwindigkeit ab, indem es in Bleioxyd übergeht. Es hat gleichzeitig schwach basischen und sauren Charakter und löst sich deshalb in überschüssigen fixen Alkalien. In Wasser ist es etwa 11½mal so löslich als Bleioxyd. Mit Strontiumchlorid, mit Calciumchlorid und gleichzeitig Calciumoxyd bildet es Doppelsalze. Ferner vermag es mit zahlreichen organischen, hydroxylhaltigen Körpern, wie mit Milch-, Äpfel-, Weinsäure, Glycerin und Rohrzucker, zu löslichen Komplexverbindungen zusammenzutreten.

d) Mennige, Bleiorthoplumbat, $Pb_2 \cdot PbO_4$, s. Bleifarben, S. 697.

Neben dem Bleiplumbat haben noch Calcium- und Natriumplumbat Interesse.

Calciumplumbat, Ca_2PbO_4 , bildet ein schweres, fleischfarbenes bis gelbrotes Pulver, das in Wasser unlöslich ist und vor Feuchtigkeit und Kohlensäure geschützt aufbewahrt werden muß. Mit 4 Mol. Wasser bildet es ein Hydrat. Zur Darstellung erhitzt man Kalk oder Calciumhydroxyd mit Bleioxyd (Mennige, Bleicarbonat) in einem derartigen Verhältnis, daß auf 2 Atome Ca 1 Atom Pb kommt (G. KASSNER, *D. R. P.* 52459; *Dingler* 274, 185 [1889]; *A. Ph.* 232, 375 [1894]). Unter starkem Glühen und fleißigem Rühren setzt man die Mischung der Luft aus. Sie nimmt dann Sauerstoff auf und gibt — bei Verwendung von Bleicarbonat — Kohlensäure ab. Sobald kein Sauerstoff mehr absorbiert wird, unterbricht man die Operation. Man kann ferner auch von geschmolzenem Blei ausgehen und dieses bei reichlicher

Luftzufuhr mit Kalk in innigste Berührung bringen (J. MARX, *D. R. P.* 79454). Es bildet sich dann zunächst Bleioxyd.

Calciumorthoplumbat wird durch Säuren in deren Kalksalz und Bleisuperoxyd zerlegt. In wässriger Suspension wird es von Kohlensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, von Wasser allein bei 150° zersetzt. KASSNER schlug es zur Oxydation von Ferro- zu Ferricyankalium und zur technischen Herstellung von Sauerstoff vor, den es bei hohem Erhitzen entwickelt. Die Zersetzungstemperatur liegt etwa 200° höher als die des Bariumsuperoxyds. Leitet man kohlensäurehaltige Ofengase über die Verbindung, so geht sie in ein Gemisch von Calciumcarbonat und Bleisuperoxyd über, das mit überhitztem Dampf bei relativ niedriger Temperatur Sauerstoff liefert. Durch stärkeres Erhitzen gewinnt man dann Kohlensäure, und schließlich wird die erhaltene Mischung von Kalk und Bleioxyd zu Calciumplumbat regeneriert. Das schön ausgearbeitete Verfahren hat keine Bedeutung erlangt.

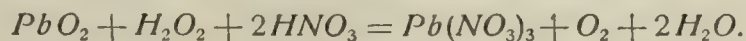
Calciumplumbat findet in der Zündholzindustrie Verwendung. Es ist ein Bestandteil der SCHWIENINGSchen Masse (*D. R. P.* 86203), welche zur Herstellung ungiftiger Zündhölzer dient und an wesentlichen Bestandteilen noch Kaliumchlorat und roten Phosphor enthält. Sie wurde bekanntlich vom Deutschen Reich angekauft und den Zündholzfabrikanten zur Verfügung gestellt, als die Verwendung des weißen Phosphors zur Fabrikation von Streichhölzern gesetzlich verboten wurde.

Natriumorthoplumbat, Na_4PbO_4 , hat noch keine technische Verwendung gefunden, trotzdem es leicht erhältlich ist. Man verschmilzt Bleioxyd mit Natriumnitrat und überschüssigem Ätznatron (P. NAEF, *D. R. P.* 66229). Die Mischung muß beständig gerührt werden. Sie wird nach und nach steifer, schließlich trocken und wird längere Zeit auf Rotglut erhitzt. Man kann den Salpeter durch Luftoxydation und das Ätznatron durch Soda ersetzen (CHEM. FABRIK BETTENHAUSEN, MARQUART & SCHULZ, *D. R. P.* 72619). Im letzteren Falle ist eine sorgfältige Regelung der Reaktionstemperatur nötig. Denn diese ist am günstigsten nahe der Schmelztemperatur der Soda. Das Natriumplumbat kann leicht isoliert werden. Durch Einwirkung von heißem Wasser liefert es Natronlauge und Bleisuperoxyd: $Na_4PbO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4NaOH$. Es ist ferner zur Herstellung von Ferrisalzen, organischen Farbstoffen, Firnissen und Zündwaren in Vorschlag gebracht worden.

Salze der Metableisäure H_2PbO_3 (CHEM. FABR. BETTENHAUSEN, MARQUART & SCHULZ, *D. R. P.* 72619) und von Polybleisäuren (G. KASSNER, *D. R. P.* 82583) werden technisch nicht angewandt.

d) Bleisuperoxyd, Bleihyperoxyd, PbO_2 , kommt als Schwerbleierz, Plattnerit, in Schottland (Leadhills) in sechsseitigen Prismen krystallisiert vor. 1780 zuerst beobachtet, wurde es 1807 durch VAUQUELIN genauer untersucht.

Natürliches Bleisuperoxyd ist meist ein braunes oder graues krystallinisches Pulver (*D* 9,39–9,45). Künstliches bildet braune, sechsseitige Tafeln oder feine Krystallschuppen (*D* 8,9–9,19). In Wasser ist es äußerst schwer löslich, erheblich mehr bei Zusatz von Säuren. Amorphes ist viel leichter löslich als krystallinisches. Da es sich wie ein Oxyd des vierwertigen Bleis verhält, so gibt es mit Säuren kein Wasserstoffsuperoxyd. Dagegen ist es durch leichte Sauerstoffabgabe charakterisiert. Am Licht oder bei gelindem Erwärmen geht es in Sauerstoff und Mennige über, bei stärkerem Erhitzen in Bleioxyd. Mit leicht brennbaren Stoffen, wie rotem Phosphor oder Schwefel, zusammengerieben, bewirkt es Entzündung, mit gelbem Phosphor sogar Explosion. Schwefelsäure gibt Sauerstoff und Bleisulfat. Eben dieses Salz entsteht unter Erglühen, wenn man schweflige Säure auf Bleisuperoxyd einwirken läßt. Salzsäure löst das Superoxyd zu einer rotgelben Flüssigkeit ($PbCl_4$), welche leicht in Bleichlorid und Chlor zerfällt; aus Jodkaliumlösung wird Jod abgeschieden. Kohle reduziert die Verbindung bei ca. 260°, Kohlenoxyd schon bei 80° unter Bildung von Bleicarbonat. Mit Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure bildet sich Bleinitrat in quantitativer Reaktion:



Bleisuperoxyd hat amphoteren Charakter. Deshalb verhält es sich einerseits wie eine schwache Base, andererseits reagiert es auch mit starken Basen. So bildet es mit Kali, Natron und Kalk Salze, die der Formel Me_2PbO_3 entsprechen (Metaplumbate) und auch aus Bleioxyd und Alkali bei Luftzutritt gewonnen werden können.

In kolloidaler Form erhält man das Superoxyd, wenn man Bleiacetat in Gummiarabicumlösung mit Chlorkalk oxydiert (Heyden, *D. R. P.* 227491).

Bleisuperoxyd entsteht durch Hydrolyse der Plumbate, durch Elektrolyse von Bleilösungen (an der Anode), durch Einwirkung vieler Oxydationsmittel auf Bleioxyd oder Bleisalze. So erhält man es durch Behandlung von Bleioxyd oder besser seiner alkalischen Lösung mit Chlor- oder Bromwasser, sowie mit Hypochlorit, mit alkalischer Permanganat- oder Ferricyankaliumlösung, mit Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Persulfaten, durch Schmelzen von Bleiglätte mit Kaliumchlorat.

Am einfachsten ist es, aus Mennige durch Salpetersäure das Bleioxyd herauszulösen. Man digeriert 10 T. mit 25 T. Wasser angerührte Mennige mit 13 T. Salpetersäure (*D* 1,18), die man mit 20 T. Wasser verdünnt hat. Nach dem Abpressen des ungelösten Superoxyds wird das Filtrat auf Bleinitrat verarbeitet. In Zündholzfabriken wird ein Gemisch von Bleisuperoxyd und Bleinitrat gebraucht, das sog. „Gemenge“. Man gewinnt es durch Behandlung der Mennige mit starker reiner Salpetersäure (40° *Bé.*, *D* 1,384), eine Operation, die man das „Abrennen“ nennt. Bei der Reaktion erwärmt sich die Mischung ziemlich stark. Sie bildet nach dem Erkalten eine steife, salbenartige Masse. Ein Überschuß von Salpetersäure muß vermieden werden.

Ein zweites Darstellungsverfahren beruht auf der Oxydation von Bleizucker mit Chlorkalk. Das fein gepulverte oder besser in Wasser gelöste Salz wird mit blank filtrierter Chlorkalklösung unter stetem Rühren zum heftigsten Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit darf zuletzt nicht mehr nach Chlor, sondern muß nach Essigsäure riechen. Eine filtrierte Probe darf mit Schwefelwasserstoff kein Schwefelblei mehr geben, andernfalls man noch Chlorkalklösung nachfüllen muß. Der braune Niederschlag setzt sich schnell ab und wird mit heißem Wasser gut ausgewaschen. In der Farbtechnik stellt man sich durch Auflösen von 22,5 *kg* Bleiglätte in 42 *kg* 40%iger Essigsäure eine Bleiacetatlösung her, zu deren Oxydation man ca. 27 *kg* Chlorkalk benötigt. Statt des Bleiacetats kann man auch das Chlorid verwenden. Auch bei der Behandlung von Bleisulfat mit Chlor bei Gegenwart von Magnesia oder Natronlauge entsteht Bleisuperoxyd (L. FRIEDRICH, E. MALLET und PH. A. GUYE, *M. Sc.* [4] 20, II, 517 [1906]). Das Rohprodukt wird mit warmer 10%iger Natronlauge von Chlor und Schwefelsäure und mit verdünnter Salpetersäure von Bleioxyd befreit. Das resultierende Superoxyd ist mindestens 97%ig.

Eine beträchtliche Anzahl von Patenten beschäftigt sich mit der Herstellung von Bleisuperoxyd auf elektrolytischem Wege (91707, 109823, 124512, 133379, 140317, 162107). Am zweckmäßigsten scheint das Verfahren von *Griesheim* zu sein (*D. R. P.* 124512, 133379). Man suspendiert Bleioxyd oder Mennige im Anodenraum, der durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt ist. Letzterer enthält Kochsalzlösung. Die Anode besteht aus Platin oder Kohle, die Kathode aus einem beliebigen Metall. Das an der Kathode gebildete Alkali wird von Zeit zu Zeit dem Anodenraum zugeführt, wo es das dort frei werdende Chlor absorbiert. Es entsteht Natriumhypochlorit, das die Oxydation des Bleioxyds bewirkt. Letzteres scheidet sich unter diesen Arbeitsbedingungen nicht in kompakter Form auf der Anode, sondern in feinen Flocken aus. Die Umwandlung geht quantitativ in der berechneten Zeit vor sich. Durch deren Abkürzung kann man dem Superoxyd jeden beliebigen Stärkegrad erteilen. Von den Zündholzfabriken wird 80%iges bevorzugt. P. FERCHLAND (*D. R. P.* 140317) elektrolysiert starke Bleinitratlösung. Die Anode wird aus Eisendrahtnetz gebildet, die Kathode aus mit Bleirohr überzogenen Eisenstäben. Die am positiven Pol gebildete Salpetersäure wird durch kontinuierliche Zufuhr von Bleioxyd neutralisiert. Das Superoxyd schlägt sich als 5–10 *mm* dicke Schicht auf der Anode nieder und wird durch Erwärmen auf 150–200° zum Abspringen gebracht.

Je nach den Arbeitsbedingungen stellt das Handelsprodukt eine lockere oder kompaktere Masse dar, die sich bei den verschiedenen Oxydationsprozessen nicht durchweg gleichartig verhält. Es muß im einzelnen Falle geprüft werden, welchem Präparat der Vorzug zu geben ist. Auch in Pastenform kommt das Superoxyd in den Handel. Kocht man es mit stark verdünnter Salpetersäure, so darf das Filtrat mit Silbernitrat keine Chlorreaktion geben. Es darf ferner keinen Verdampfungsrückstand hinterlassen und keine Schwefelsäure enthalten.

Zur Analyse behandelt man ca. 1 *g* mit einem bestimmten Überschuß Wasserstoffsuperoxydlösung von bekanntem Titer und mit 15–20 *ccm* verdünnter Salpetersäure. Die nicht zersetzte Menge Wasserstoffsuperoxyd wird mit Permanganat titriert (Verfahren von SCHLOSSBERG). Nach einer zweiten, ebenfalls viel angewendeten Methode (LUX-FRESENIUS) werden 3–4 *g* Pulver mit 100 *ccm* $\frac{n}{2}$ -Oxalsäure, 150 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:3) durch einstündiges Schütteln zersetzt. Man verdünnt auf 1 *l* und titriert in 250 *ccm* Filtrat nach Zusatz von 50 *ccm* verdünnter Schwefelsäure die überschüssige Oxalsäure mit $\frac{n}{5}$ -Permanganatlösung zurück. Auch jodometrisch kann der Gehalt des Bleisuperoxyds bestimmt werden. Doch ist diese Methode am ungenauesten. Eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen analytischen Verfahren findet sich bei A. CHWALA und H. COLLE, *Z. anal. Ch.* 50, 209 [1911]; *G.* 41, II, 551 [1911]; cf. ferner J. F. SACHER, *Ch. Ztg.* 35, 731 [1911].

Die ausgedehnteste Anwendung findet Bleisuperoxyd in der Zündholzindustrie. Mit Bleinitrat zusammen ist es das Sauerstoff abgebende Mittel in den schwedischen Zündhölzern. Ferner dient es zur Herstellung von Elektroden, indem es in Formen gepreßt wird (M. STEFANI, *D. R. P.* 231583) oder als festhaftender

Überzug auf Kohleelektroden erzeugt wird (CONSORTIUM F. ELEKTROCHEM. INDUSTRIE, NÜRNBERG, *D. R. P.* 195117). Es wird zur Reinigung von Spiritus vorgeschlagen und auch zur Oxydation organischer Substanzen, Darstellung von Farbstoffen, wie Malachitgrün benutzt. Das für diese Zwecke angewendete Produkt muß sehr fein verteilt sein und wird zweckmäßig aus löslichen Bleisalzen und Chlorkalk hergestellt. Jedoch geht man in manchen Fabriken schon dazu über, für derartige Oxydationen den billigeren Braunstein zu benutzen. In der Analyse wird es gebraucht (M. DENNSTÄDT und F. HASSLER, *Z. anal. Ch.* **42**, 417 [1903]), weil es Stickstoffdioxyd und schweflige Säure (letztere am besten bei 200–300°), ferner Chlor, Brom, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure (bei 260–280°) vollständig absorbiert.

Bleiphosphate. Bleiorthophosphat, $Pb_3(PO_4)_2$, ein gelbes amorphes Pulver, entsteht, wenn man zu einer kochenden Lösung von sek. Natriumphosphat überschüssige heiße Bleiacetatlösung hinzufügt, oder aus sek. Bleiphosphat durch Kochen mit viel Wasser. Beim Glühen zerfällt es in metallisches Blei, Sauerstoff und Bleipyrophosphat. In Verbindung mit Bleichlorid $3 Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$ findet es sich in der Natur in langen, hellgelben, durchsichtigen, hexagonalen Krystallen (Pyromorphit, Braungrünbleierz, Grünbleierz; *D* 7,008).

Das sek. Bleiphosphat, $PbHPO_4$, bildet sich, wenn man die oben genannten Reagenzien in der Kälte zusammenbringt, oder durch Zusatz von Phosphorsäure zu heißer Bleinitratlösung. Monokline Prismen, in Wasser schwer löslich. *D*¹⁵ 5,661.

Bleipyrophosphat, $Pb_2P_2O_7$, ist ein weißer, amorpher Niederschlag, erhalten aus Bleisalzlösung mit Natriumpyrophosphat, schwer löslich in Essigsäure und Ammoniak, leicht in verdünnter Salpetersäure.

Schließlich gibt es noch eine Reihe von Bleimetaphosphaten, $Pb_2P_4O_{12}$, $Pb_3P_6O_{18} \cdot 3H_2O$, die aber alle gleich den genannten Phosphaten technisch bedeutungslos sind.

Bleisilicate entstehen durch Vermischen von Wasserglas- mit Bleisalzlösung, werden aber im großen stets durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit Kieselsäure hergestellt. Die Vereinigung geht schon bei 700–800° vor sich, langsamer, wenn man die Kieselsäure in schon geschmolzenes Bleioxyd einträgt, weil sie dann obenauf schwimmt. Ein weiteres Ausgangsmaterial ist Bleiglanz. Röstet man diesen in Gegenwart von Kieselsäure bei 700–750°, so wird das entstehende Bleioxyd von der Kieselsäure gebunden. Als chemisch einheitliche Verbindung ist nur $PbSiO_3$ festgestellt. Mit steigender Temperatur löst dieses Silicat noch beträchtliche Mengen Bleioxyd auf und bildet Gläser, die zum größten Teil nicht als Individuen, sondern als starre Lösungen von Bleioxyd, Kieselsäure und gewissen Bleisilicaten aufgefaßt werden müssen. Während die bleiärmeren Substanzen rein weiß sind, sehen die bleireicheren proportional ihrem Metallgehalt gelb bis braun aus. Diese Färbung beruht auf einer thermolytischen Dissoziation der Silicate. Ein Teil des gelösten Bleioxyds kann sich beim Abkühlen unter Wärmeentwicklung aus der Schmelze ausscheiden. In fein verteilter Form werden die Bleisilicate leicht von verdünnten Säuren unter Abscheidung amorpher Kieselsäure zersetzt, Alkalien spalten sie zu Alkalisilicaten und -plumbaten auf. Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung, Eigenschaften, Bildungs- und Schmelz- resp. Erweichungstemperatur von Bleisilicaten an (WL. MOSTOWITSCH, *Met.* **4**, 647 [1907]).

1. $6 PbO : SiO_2$. .	dunkelbraun, hart, spröde, enthält wenig Glas, gepulvert, dunkelgelb	709–794°	750–789°, wasserdünne Flüssigkeit, die auf einmal erstarrt
2. $5 PbO : SiO_2$. .	wie 1, nur heller, wachsartig, enthält mehr Glas, Pulver wie 1	727–798°	736–796° wasserdünn wie 1
3. $4 PbO : SiO_2$. .	hart, spröde, bernsteingelb, Pulver heller als Bleioxyd	709–726°	719–729°, wie 1
4. $3 PbO : SiO_2$. .	hart, wachsartig	700–725°	714–725°
5. $2,5 PbO : SiO_2$. .	hellgelb, spröde, viel Glas, Pulver grauweiß	708–732°	728–740°
6. $2 PbO : SiO_2$. .	Glas, dunkelbernsteingelb, Pulver heller als 5	718–720°	erweicht bei 730°, dünn bei 765°
7. $4 PbO : 3 SiO_2$. .	hellgelb, stark lichtbrechend und irisierend, Pulver weiß	709–720°	erweicht bei 740°, bleibt viskos
8. $PbO : SiO_2$. .	farbloses Krystallglas, Pulver schneeweiß	709–724°	erweicht bei 740–750°

Wichtiger als reine Bleisilicate sind die Doppelsilicate von Blei und Alkali, die Bleikrystallflintgläser (s. Glas), die Emailen (s. d.) und Glasuren, die in ihrer Zusammensetzung die größte Mannigfaltigkeit zeigen. Die Bleigläser besitzen ein großes Lichtbrechungsvermögen, das mit dem Bleigehalte zunimmt. Sie nehmen leicht färbende Metalloxyde auf und dienen deshalb zu Edelsteinimitationen, die durch geringe Härte und ihre Abnutzbarkeit erkennbar sind. In einem neueren Patent wird eine elektrolytische Darstellung von Bleisilicat beschrieben, die aber keine technische Bedeutung erlangen dürfte (B. HUICK, *D. R. P.* 229249).

Außer in der Glasfabrikation findet Bleisilicat in Mischung mit Bleisulfat als Malerfarbe Verwendung („Bleischnee“).

Um die wissenschaftliche Untersuchung der Bleisilicate hat sich außer anderen Forschern S. HILPERT (*Ch. Ztg.* **35**, 1063 [1911]; derselbe und P. WEILLER, *B.* **42**, 2969 [1909]) verdient gemacht.

Bleisulfate. a) Normales Bleisulfat, $PbSO_4$, kommt als Bleivitriol, Anglesit, Vitriolbleierz, in oft großen Krystallen des rhombischen Systems vor, isomorph mit Schwerspat und Arragonit. Es findet sich ferner schön krystallisiert in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken. Künstlich durch Fällung erhalten, bildet es ein weißes, feinkrystallinisches Pulver. D 6,30–6,39 (nat.), 6,17 (künst.). Der *Schmelzpt.* scheint über 1100° zu liegen. Von Wasser wird Bleisulfat nur in geringer Menge aufgenommen. 1 l gesättigte Lösung enthält bei 0° 27,5 mg, bei 15° 31,5 mg, bei ca. 20° 42,1 mg, bei ca. 25° 43,8 mg. Von Lösungen des Ammon- und Natriumacetats und vieler anderer Salze wird es viel leichter als von reinem Wasser aufgenommen (A. A. NOYES und W. H. WHITCOMB, *Am. Soc.* **27**, 747 [1905]), reichlich ferner von konz. Schwefelsäure, aus der es bei Wasserzusatz wieder ausfällt. Bleisulfat wird von Sodalösung in Bleicarbonat verwandelt, von Wasserstoff oder Kohle wird es bei Glühhitze zu Blei reduziert. Ebenso wirkt Zink in Kochsalzlösung. Silicate bilden beim Glühen Bleisilicat, Salzsäuregas liefert Bleichlorid, mit Calciumsulfid setzt sich die Verbindung bei 400° im Kohlensäurestrom zu Bleisulfid und Calciumsulfat um.

Zur Darstellung fällt man ein lösliches Bleisalz (Nitrat oder Acetat) in verdünnter Lösung mit Schwefelsäure. Das Filtrat enthält dann Salpeter- resp. Essigsäure, die wieder zur Herstellung einer Bleilösung benutzt werden können. Aus salpetersaurem Salz gefälltes Bleisulfat enthält stets etwas mitgerissenes Nitrat. Die Substanz wird ferner bei der Fabrikation von Aluminiumacetat aus holzessigsaurem Blei und Aluminiumsulfat sowie bei der Gewinnung gewisser Triphenylmethanfarbstoffe als Abfallprodukt gewonnen. Sie kommt in Pastenform von wechselndem Trockengehalt in den Handel und ist meist bräunlich gefärbt, weil sie die Verunreinigungen des rohen holzessigsauren Bleis aufgenommen hat. Vor der Verwendung muß sie bis zur neutralen Reaktion des Filtrats gewaschen und durch ein feines Seidensieb geschlagen werden, um mechanische Verunreinigungen wie Sand und Holzteilchen zurückzuhalten. Tonerdehydrat, deren Menge 2% und mehr betragen kann, ist aber ohne größere Kosten nicht zu entfernen. Bleisulfat kann schließlich auch durch Oxydation von Bleiglanz gewonnen werden (WHITE LEAD COMP., *D. R. P.* 77122).

Ein Teil des Bleisulfats findet Anwendung als Verdünnungsmittel der Bleichromate, als Substrat für lithographische Farblacke und Teerfarbstoffe sowie in der Zeugdruckerei für den sog. Pappartikel (vgl. Druckerei). Für sich allein ist es als Farbe („Mühlhausener Weiß“) wegen seiner geringen Deckkraft nicht brauchbar. Wenn man in Wasser suspendiertes Bleisulfat mit Bariumhydroxyd umsetzt und in die Reaktionsmasse Kohlensäure einleitet, so erhält man eine weiße Deckfarbe

(V. RECKENTHIEN, *D. R. P.* 171460). Der größte Teil des als Nebenprodukt gewonnenen Bleisulfats wird aber auf Blei oder Bleisalze verarbeitet.

Die Untersuchung des Bleisulfats erstreckt sich gewöhnlich nur auf die Bestimmung des Bleisulfats. Man wäscht eine größere Teigprobe mit verdünnter Schwefelsäure und warmem Wasser, trocknet und wägt den Rückstand. Doch muß man sich vorher überzeugen, daß Blanc fixe, Gips und Ton, die als Verfälschungsmittel dienen, nicht anwesend sind. Auf den Hüttenwerken probiert man die Ware auf trockenem Wege, indem man sie mit Pottasche, Mehl und Eisen verschmilzt, um einen Bleiregulus zu erhalten.

b) Basische Bleisulfate. Die Verbindung $PbSO_4 \cdot PbO$ findet sich natürlich als Lanarkit. Als weißes, krystallinisches Pulver wird sie durch Einwirkung von Ammoniak auf Bleisulfat oder durch Schütteln desselben mit Bleioxyd und Wasser erhalten. 1 l Wasser löst 13,4 mg Salz. Das $\frac{3}{4}$ basische Salz $PbSO_4 \cdot 3 PbO \cdot H_2O$ oder $Pb_4(SO_4)O_2(OH)_2$ entsteht als weiße Substanz bei Behandlung von Ammonsulfat mit Bleihydroxyd oder von Bleisulfat mit Bleihydroxyd (M. PLEISSNER und G. AUERBACH, *Arb. K. Ges.-Amt*, 26, Heft 3 [1907]). 1 l Wasser löst 26,2 mg. Ein Sulfat, welches vorwiegend aus $2 PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$ besteht, wird erhalten, wenn man Bleiglätte allmählich mit der berechneten Menge Schwefelsäure zusammenbringt (TOELLE und VOM HOF, *D. R. P.* 187946).

Einfacher ist es, vom Bleiglanz auszugehen und diesen in geeigneter Weise zu basischem Bleisulfat („sublimiertes Bleiweiß“, LEWIS- oder BARTLETTS-Bleiweiß) zu oxydieren (J. B. HANNAY, *D. R. P.* 155106; ders. und S. B. WILSON, *D. R. P.* 245361; E. E. BANES, *D. R. P.* 251481). Man verdampft ihn über einer glühenden Koksschicht und führt die Gase in eine heiße Verbrennungskammer über, in der die Oxydation vor sich geht. Nach *D. R. P.* 251481 führt man das feingemahlene Erz mittels einer Förderschnecke in den Kern einer Gebläseflamme, in der es verflüchtigt wird. Dann wird den Dämpfen durch passend angebrachte Düsen die zur Oxydation erforderliche Heißluft zugeführt, und schließlich wird das basische Bleisulfat im oberen Teil des Ofens nach Zufuhr kalter Luft gesammelt. Die Verflüchtigung des Sulfids soll restlos erfolgen und das Endprodukt von gleichmäßig weißer Farbe sein. Es hat vermutlich die Zusammensetzung $Pb_3S_2O_9$, ist also das Anhydrid des oben beschriebenen Sulfats $2 PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$. Gewöhnlich ist es durch Zinkoxyd verunreinigt und etwas grau gefärbt. S. a. Bleifarben, S. 696.

Bleisulfid, Bleiglanz, Schwefelblei, Galenit, PbS , ist das wichtigste Bleierz.

Fundgruben in Deutschland sind: Das Erzgebirge (Freiberg), der Harz (Claustal, Altenau, Lautental, der Rammelsberg bei Goslar), Oberschlesien (Tarnowitz, Beuthen), Rheinland (Ems, Holzappel, Braubach, Stolberg), Eifel (Commern, Mechernich); in Österreich: Böhmen (Příbram), Mähren, Kärnten (Bleiberg); in Italien: Sardinien (Malfidano, Monte vecchio); in Belgien: (Limburg, Lüttich); in England: (Cornwall, Devonshire, Cumberland). Durch besonderen Bleireichtum zeichnen sich noch Spanien aus (Andalusien, Granada, Murcia), Mexiko (Zacafecas, Zimapan, Mazapil, Los Angeles), Australien (Neusüdwaales, Broken Hill) und die Vereinigten Staaten (Missouri, Illinois, Iowa, Wisconsin, Pennsylvanien). Bleiglanz enthält fast stets Silber in isomorpher Mischung als Schwefelsilber. Der Silbergehalt beträgt meist nur 0,01–0,2%, selten bis 1%. Das Mineral ist fast immer mit anderen Schwefelverbindungen, Kupferkies, Pyrit, Zinkblende, ferner mit Arsen- und Antimonverbindungen und quarziger Gangart verunreinigt.

Es bildet dunkelgraue reguläre Krystalle von starkem Metallglanz, die sehr leicht den Würflächen parallel spaltbar sind. Der Bruch ist muschelig, der Strich grauschwarz, die Härte 2,5. D 7,51–7,76. Spez. Wärme zwischen 0–100° pro 1 g 0,0466. Die Elektrizitätskonstante 17,92. *Schmelzpt.* 1120°. Bleiglanz ist flüchtig und sublimiert im Vakuum schon oberhalb 600° merklich. Er ist ein sehr guter Leiter der Elektrizität. Künstlich erhält man Schwefelblei durch Erhitzen von Blei in Schwefeldampf, aus Schwefel und Bleioxyd, durch Reduktion von Bleisulfat mit Kohle, durch Fällung von Bleisalzen mit Schwefelwasserstoff und Sulfiden etc. Durch Zusammenpressen von Bleipulver mit Schwefel bei 6500 *Atm.* entsteht es in metallisch graphitartiger Form. Das aus essigsaurer Lösung gefällte Bleisulfid ist braunschwarz und amorph, das aus stark salpetersaurer regulär krystallisiert. Das amorphe leitet die Elektrizität im Gegensatz zum krystallisierten Sulfid schlecht.

An der Luft erhitzt, oxydiert sich Bleisulfid zu Sulfat und Oxyd und reagiert weiterhin mit diesen Körpern zu metallischem Blei. $PbS + PbSO_4 = 2 Pb + 2 SO_2$; $PbS + 2 PbO = 3 Pb + SO_2$. Desgleichen gibt es beim Glühen im Wasserstoffstrom Metall. Chlor liefert in der Wärme Bleichlorid und Schwefelchlorid SCl_2 , Ozon Bleisulfat, konz. Salpetersäure Bleisulfat und -nitrat unter Abscheidung von Schwefel, konz. Salzsäure Bleichlorid und Schwefelwasserstoff. Eisen zersetzt den Bleiglanz in der Hitze vollständig, Kupfer, Zinn oder Zink unvollkommen. Wasserdampf liefert bei heller Rotglut Schwefelwasserstoff und Bleioxyd, weiterhin metallisches Blei. Ein Gemisch von Bleisulfid und Bleinitrat entzündet sich bei 40–50°.

Schwefelblei ist durch die besondere Eigenschaft ausgezeichnet, zahlreiche Stoffe zu adsorbieren, namentlich färbende Verbindungen, ferner Alkaloide und Glykoside. Von dieser Fähigkeit macht man

bei der Untersuchung von Pflanzenstoffen, Nahrungsmitteln, Harn etc. vielfach Gebrauch (L. ROSENTHALER, *A. Ph.* 245, 259 [1907]).

Bleisulfid wird direkt kaum angewandt. Es dient fast ausschließlich zur hüttenmännischen Gewinnung des Metalls, in kleinen Mengen zur Herstellung von basischem Bleisulfat und von Töpferglasuren.

Unter dem Namen „Black Hypo“ kommen sauerstoffhaltige Bleisulfide in den Handel. Sie dienen als Füllmittel und Vulkanisationsbeschleuniger in der Kautschukindustrie. Man erhält die Körper durch Erhitzen von Bleicarbonat mit Schwefel. Sie enthalten neben Anteilen der Ausgangsmaterialien Bleisulfat, -thiosulfat und -sulfid (F. JACOBSON, *Gummi Ztg.* 22, 1200 [1909]).

Bleisulfit, $PbSO_3$, entsteht als schwerlöslicher weißer Niederschlag, wenn man Bleisalze mit Alkalisulfiten umsetzt oder Bleiacetat mit schwefliger Säure behandelt (K. SEUBERT und M. ELTEN, *Z. anorg. Ch.* 4, 44 [1893]). Es wird leicht oxydiert und durch Säuren zersetzt. Beim Erhitzen geht es in ein Gemisch von Bleisulfat und -sulfid über. Durch Auswaschen des Körpers mit Wasser und Behandeln mit Dampf will FELL (*D. R. P.* 50134) ein basisches Produkt von großer Beständigkeit erhalten haben, das er als gut deckende Malerfarbe empfahl.

Bleithiosulfat, PbS_2O_3 , ist ein weißes amorphes oder krystallinisches Pulver, geruch- und geschmacklos, praktisch unlöslich in Wasser. Von Alkalithiosulfatlösungen wird es unter Bildung komplexer Doppelsalze aufgenommen. Beim Erhitzen schwärzt es sich, indem es in Bleisulfid, Bleisulfat, Schwefel und schweflige Säure übergeht. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es mit schwacher Flamme.

Zur Darstellung mischt man Lösungen von 12 kg Bleizucker und 4 kg unterschwefligsaurem Natrium. Man gewinnt $9\frac{1}{2}$ – $9\frac{3}{4}$ kg Salz. Es dient, sauerstoffreichen Körpern zugemischt, zur Herstellung phosphorfreier, überall entzündlicher Streichhölzer (E. A. LETTS, *B.* 3, 922 [1870]; J. FOGH, *C. r.* 110, 522, 571 [1890]; *A. ch.* [6] 21, 45 [1890]). G. Cohn.

Bleizucker ist neutrales Bleiacetat, s. Essigsäure.

Blenal (*Heyden*), Santalolkohlensäureester, $(C_{15}H_{25}O)_2CO$, gewonnen durch Behandeln von Santalol mit Kohlenoxychlorid oder Chlorkohlensäureester bei Gegenwart von Alkali. Gelbliche ölige Flüssigkeit von nur schwachem Geruch und Geschmack nach Santalol; der Gehalt an letzterem beträgt 94 %. 1906 als reizloser Ersatz des Sandelöls empfohlen; hat sich indes, wohl infolge seiner schweren Spaltbarkeit, nicht einzuführen vermocht. Zernik.

Blitzlichtpulver s. Photographie.

Blown oils s. Fette und Öle.

Blutan (CHEM. FABRIK HELFENBERG bei Dresden), alkoholfreie, mit Kohlensäure imprägnierte Eisenmanganpeptonatlösung, mit Acidalbumin bereitet; Gehalt an *Fe* 0,6 %, an *Mn* 0,1 %. Zernik.

Blutkohle s. Kohlenstoff.

Blutlaugensalz s. Cyanverbindungen.

Blutmehl s. Düngemittel.

Blutstein ist Fe_2O_3 und eine besondere Varietät des Roteisensteins. Er dient gepulvert als Farbe (s. Erdfarben) und in ganzen Stücken zum Polieren.

Bobierres Metall, s. Messing. Oberhoffer.

Bobinenbleicherei s. Gespinnstfasern, chemische Veredelung.

Bobbinite s. Schlagwettersichere Sprengstoffe unter Explosivstoffe.

Bodenkörper. Eine feste Substanz, die mit ihrer Lösung in Berührung steht, wird in der Sprache der physikalischen Chemie als „Bodenkörper“ bezeichnet. Im Gleichgewichtszustand ist die Lösung an dem betreffenden Bodenkörper gesättigt. Fehlt der Bodenkörper, dann sind die Bedingungen für das Gleichgewicht nicht vollständig. Eine Lösung kann auch mit mehreren Bodenkörpern im Gleichgewicht sein, z. B. eine wässrige Lösung, die Natriumchlorid und Kaliumchlorid enthält, mit diesen beiden Salzen als Bodenkörpern. Bilden zwei als Bodenkörper vorhandene Salze miteinander ein Doppelsalz, z. B. Natriumsulfat und Magnesiumsulfat, so können die beiden Salze und das Doppelsalz (also 3 Bodenkörper) mit ihrer Lösung nur bei einer bestimmten Temperatur (in diesem Falle 22°) dauernd bestehen. Über

die Anzahl der bei einer gegebenen Zahl von Bestandteilen möglichen Bodenkörper gibt die Phasenregel Auskunft. Weil verschiedenen Formen einer Substanz verschiedene Löslichkeit zukommt, so muß man, wenn man die Sättigungskonzentration einer Lösung angibt, stets genau beifügen, auf welchen Bodenkörper sie sich bezieht.

K. Arndt.

Bogenlicht s. Beleuchtung, elektrische Bd. II, 278.

Bogheadkohle s. Steinkohle.

Bohnermassen (Parkett- und Linoleumwichse, Wachspolitur) sind Mischungen von Wachskörpern in flüchtigen Verdünnungsmitteln, meist Terpentinöl und Benzin, bzw. wässrige Wachsemulsionen in Pastenkonsistenz oder in dickflüssiger Form.

Zur Behandlung von ungestrichenen Parkettfußböden verwendete man früher in handliche Formen (Wachsbrote oder Wachswürfel) gebrachte, meist aus einer Mischung von Bienenwachs, Japanwachs und Handels-Ceresin bestehende Wachsstücke (Glanzwachs, Bürstenwachs). Mit diesen wurde der Parkettboden leicht eingerieben und hierauf mit Bürsten oder weichen Tüchern bis zur genügenden Glanzentfaltung poliert. Vielfach wurde auch das Wachs durch Erwärmen flüssig gemacht und dann mit einer Bürste oder Pinsel auf den Boden in feinen Tropfen aufgespritzt (Spritzwachs), um nachher in der oben geschilderten Weise durch Verreiben möglichst gleichmäßig verteilt und zur vollen Glanzentfaltung gebracht zu werden.

Die immer mehr aufkommenden fugenlosen Fußbodenbeläge (Linoleum und Steinholz) verlangten aber eine Erleichterung in der Anwendung dieser Glanzwachse sowie eine bessere Verteilung des Auftrages auf dem Boden. Während nämlich bei Parkettböden durch diese Behandlung mit festen Wachsstücken gleichzeitig die Fugen zwischen den einzelnen Hölzern mit einer wasserundurchlässigen Schicht ausgefüllt wurden und etwaige Unebenheiten in dem Wachsaufrag nicht so sehr in die Erscheinung traten, hatte bei den fugenlosen Fußbodenbelägen der erste Vorteil keinerlei Bedeutung mehr, während der Nachteil des ungleichmäßigen Wachsaufrages auf den glatten, eine gleichmäßige Verteilung des Wachses überaus erschwerenden fugenlosen Böden umso stärker bemerkbar wurde. Es lag daher der Gedanke nahe, die Wachsmasse durch ein flüchtiges Verdünnungsmittel in eine leicht verreibbare Paste zu verwandeln, welche auf dem damit behandelten Fußboden nur einen ganz leichten Wachshauch zurückläßt, der nach Abdunsten des Verdünnungsmittels auch wesentlich schneller durch Überreiben mit weichen Tüchern oder Bürsten Glanz erhält. Der Umstand, daß diese neuen Wachspasten nicht nur eine Erleichterung in der Behandlung des Bodens bedeuteten, sondern auch eine nicht unerhebliche Materialersparnis in sich schlossen, machte diese neuen Wachspasten bald sehr beliebt. Die unverdünnten Wachspräparate werden daher mit Rücksicht auf den hierdurch zu erzielenden dickeren und daher erhöhte Glätte hervorruhenden Auftrag nur noch für große Tanzsäle benutzt, wo die Tanzenden selbst die gleichmäßige Verteilung der Wachsmasse auf dem Boden besorgen. Sowohl die wasserfreien wie auch die wasserhaltigen („verseiften“) Bohnermassen erfüllen ihren Zweck, dem Boden Glanz, aber nur geringe Glätte zu verleihen und den Staub zu binden, in gleich guter Weise, und es wäre der letzteren Sorte höchstens nur wegen ihrer Geruchlosigkeit und Billigkeit der Vorzug zu geben.

Da zur Vermeidung des Ausgleitens auf gebohnerten Böden die Bohnermassen bei höchster Glanzwirkung nur eine geringe Glättewirkung haben dürfen, so muß

man bei diesen nach Möglichkeit solche Wachskörper vermeiden, welche die letztere befördern. Aus diesem Grunde sieht man bei der Herstellung wasserfreier Bohnermassen von der Mitverwendung von Carnaubawachs und Bienenwachs nach Möglichkeit ab und verwendet in der Hauptsache hierfür raffinierten Ozokerit bzw. Handels-Ceresin und Paraffin. Zur Verbesserung der Glanzwirkung wird dann noch vielfach Japanwachs genommen, jedoch nur in solchen Mengen, daß die diesem Wachs eigentümliche klebrige Beschaffenheit nicht zur Geltung kommt. Auch Candelillawachs, helles Zuckerrohrwachs und raffiniertes Montanwachs können in geringen Mengen als glanzverbessernd mitverwendet werden, während rohes Montanwachs und Schellackwachs mit Rücksicht auf ihre dunklere Färbung für Bohnermassen nicht in Betracht kommen. Für rein weiße Bohnermassen benutzt man natürlich nur doppelt raffiniertes Paraffin in Tafeln sowie weißes Ceresin. An Stelle von Carnaubawachs (fettgrau) treten dann auch wohl die helleren Qualitäten (prima gelb und „flor“) oder aber das auf Weiß raffinierte Carnaubawachs. Ein geringer Zusatz von Stearin, welcher die Transparenz des Paraffins aufhebt, dient zur Erhöhung der rein weißen Farbe der Bohnermassen.

Wenn auch der durch einen Bohnermasseaufrag auf dem Fußboden zu erzielende Wachshauch diesen gleichzeitig vor mechanischer Abnutzung möglichst schützen soll, so darf doch die Härte dieser dünnen Wachsschicht nicht zu groß sein, da durch Verwendung einer an sich harten Wachsmasse die Elastizität der dünnen Wachsschicht leidet, so daß diese sich bei häufigem Begehen des gebohnerten Fußbodens zu festen Wachskrusten zusammensetzt, welche dann weiterhin infolge des Staubes und hineingetretenen Schmutzes auf dem Boden dunkle Flecke hinterlassen. So hat denn die Erfahrung gelehrt, daß der *Schmelzp.* der in den wasserfreien Bohnermassen enthaltenen Wachsmasse 55° nicht übersteigen soll, wenn man als normales Verhältnis von Wachskörper zum Verdünnungsmittel eine Mischung von 30:70 annimmt, wodurch eine leicht zu verreibende und auf dem Boden nur einen dünnen Wachshauch zurücklassende Paste erzielt wird. Würde man einen niedriger schmelzenden Wachskörper verwenden, so müßte man zur Erzielung einer richtigen Pastenkonsistenz den Zusatz an Verdünnungsmitteln verringern, wodurch dann auf dem Boden eine dickere Wachsschicht zurückbleiben würde, die infolge ihrer weichen Beschaffenheit einen schwächeren bzw. erst nach intensiverem Bohnern zu erzielenden Glanz bewirkt. Auch würde diese weichere Wachsschicht den Boden nicht so sehr gegen mechanische Abnutzung schützen wie eine Wachsschicht, deren Schmelzpunkt die durch die Erfahrung bestimmte Höhe erreicht.

Um sich von vornherein über diesen Punkt klar zu sein, hat es der Fabrikant beim Zusammenstellen einer Bohnermassekomposition leicht, den Schmelzpunkt der ins Auge gefaßten Wachskomposition an Hand nachstehender Formel zu berechnen:

$$\frac{G \cdot S + G_1 \cdot S_1 + G_2 \cdot S_2}{G + G_1 + G_2}.$$

Bei dieser Formel stellen G , G_1 , G_2 etc. die einzelnen Gewichtsmengen der zu der Komposition verwendeten Wachskörper, S , S_1 , S_2 etc. die Schmelzpunkte dieser Körper dar. Angenommen nun, daß der Fabrikant sich eine Bohnermasse lediglich aus einem Handels-Ceresin von 58° *Schmelzp.* und einem Paraffin von 52° herstellen will, um eine an sich hinreichend glanzgebende, sonst aber eine dem Boden nicht zu große Glätte verleihende Bohnermasse zu erzeugen, so würde er bei Verwendung gleicher Teile dieser Produkte zu folgender Formel gelangen:

$$\frac{50 \cdot 58 + 50 \cdot 52}{50 + 50} = 55^\circ.$$

Werden dann von dieser Mischung 30 T. mit 70 T. Terpentinöl verdünnt, so resultiert eine billige, aber in jeder Beziehung einwandfreie Bohnermasse. Sollte die Glanzwirkung der Bohnermasse erhöht werden, was auf Grund des Vorstehenden durch Zusatz von Carnaubawachs und Japanwachs geschehen kann, und der Fabrikant z. B. folgende Komposition wählen wollen: 1 T. Carnaubawachs

(*Schmelzp.* 82°), 6 T. Ozokerit, naturgelb 66°, 3 T. Japanwachs (*Schmelzp.* 44°), 20 T. Paraffin 52° und 70 T. Terpentinöl, so würde der Schmelzpunkt der Wachsmischung auf Grund obiger Formel wie folgt berechnet werden können:

$$\frac{1 \cdot 82 + 6 \cdot 66 + 3 \cdot 44 + 20 \cdot 52}{1 + 6 + 3 + 20} = 55^\circ.$$

In Wirklichkeit wird der Schmelzpunkt dieser Wachsmischung allerdings eine Kleinigkeit höher sein, da schon ein geringer Zusatz von Carnaubawachs den Schmelzpunkt einer Wachsmischung ganz bedeutend erhöht und die sonst ganz gleichmäßig verlaufende Kurve der Schmelzpunkte von Mischungen von Paraffinen und Ceresinen bei Zusatz von Carnaubawachs ähnlich wie bei chinesischem Wachs gerade im Anfang stark ansteigt, während bei einem höheren Carnaubawachszusatz ein ziemlich gleichmäßiger Verlauf der Schmelzpunktskala festzustellen ist. Soll an Stelle von Carnaubawachs Candellilawachs verwendet werden, so würde man mit folgender Komposition bei der Gesamtmischung den erforderlichen *Schmelzp.* von 55° erreichen: 2 T. Candellilawachs, 3 T. Japanwachs, 6 T. reines Ceresin 66°, 19 T. Paraffin 52° und 70 T. Terpentinöl.

Der wichtigste Wachskörper der Bohnermasse ist das Paraffin, von welchem man sowohl die halb raffinierte wie doppelt raffinierte Qualität verwenden kann. Da die letztere einen besseren Oberflächenspiegel ergibt, so wird diese für Bohnermassen auch meist vorgezogen. Das für Bohnermassen geeignetste Paraffin ist dasjenige schottischer Provenienz, welches schon an und für sich mehr als alle anderen Paraffinsorten durch Bürsten oder Reiben Hochglanz annimmt. Nächst diesem käme amerikanisches Paraffin in Betracht, welches in seiner doppelt raffinierten Form (Paraffin in Tafeln) weißer als schottisches Paraffin ist, sowie österreichisches Paraffin, das einen mehr wachsartigen Charakter besitzt. Deutsches Paraffin sowie asiatisches Paraffin wird mit Rücksicht auf den hohen *Schmelzp.* (56—60°) für Bohnermassen nur wenig benutzt und könnte höchstens dazu dienen, den Schmelzpunkt eines weichen Paraffins zu erhöhen. Weil hierdurch jedoch ein pekuniärer Vorteil nicht zu erzielen ist und das Mischungsprodukt immer ein Paraffin mit allen seinen unangenehmen Eigenschaften bleibt, sieht man am besten von der Verwendung dieser hoch schmelzenden Hartparaffine ab und bedient sich als Härtemittel für das 50/52grädige Paraffin des Handels-Ceresins oder reinen raffinierten Ozokerits.

Da sich nämlich die Paraffine mit Rücksicht auf ihre krystallinische Beschaffenheit und ihr hohes Krystallisationsvermögen, namentlich wenn sie bei 55° oder noch höher schmelzen, nicht mit Terpentinöl oder Terpentinölersatzmitteln zu einer durchweg homogenen Paste verarbeiten lassen, so ist es unbedingt erforderlich, einen Wachskörper mitzuverwenden, welcher neben einem hohen Ölaufnahmevermögen an sich amorph ist und das Krystallisationsbestreben des Paraffins zerstört. Als solchen Körper hat sich neben Bienenwachs besonders das diesem auch sonst sehr nahe stehende reine Ceresin, d. h. also raffinierter Ozokerit, erwiesen, von welchem wenige Prozent genügen, um nicht nur die Härte des Paraffins zu erhöhen, sondern auch dieses so ölaufnahmefähig zu machen, daß es, im richtigen Verhältnis mit Terpentin vermischt, eine gut schmierfähige, glatte Salbe ergibt. An Stelle von reinem Ozokerit kann man auch besonders vorteilhaft das von Spezialfirmen angebotene Handels-Ceresin verwenden, welches je nach der Preislage eine Mischung von mehr oder weniger reinem Ceresin mit hochschmelzendem Hartparaffin darstellt. Da besonders bei den besseren Handels-Ceresinqualitäten ein Teil des zur Verbilligung zuzusetzenden Paraffins mit dem rohen Ozokerit vor der Raffination verschmolzen und dann mit diesem zusammen raffiniert wird, so resultiert hierdurch ein viel einheitlicherer Körper, als bei einer einfachen Mischung von bereits raffiniertem Ozokerit (reinem Ceresin) mit Paraffin. Ein fertig bezogenes Handels-Ceresin wird, eine bessere Qualität vorausgesetzt, daher in Mischung mit Paraffin einen nicht unwesentlich besseren Ober-

Bohnermassen.

flächenspiegel ergeben, als wenn sich der Bohnermasse-Fabrikant die Handels-Ceresinmischung selbst mit Hilfe von reinem Ceresin und Paraffin herstellt. Im allgemeinen soll für ein für Bohnermasse zu verwendendes Handels-Ceresin ein nicht zu hoch schmelzender Roh-Ozokerit bzw. reines Ceresin genommen werden, da gerade eine Ceresinmischung, bei welcher die Schmelzpunkte des Ceresins und Paraffins ziemlich nahe zusammengedrückt sind, ein besonders gutes Ölaufnahmevermögen besitzt und die hiermit angefertigte Bohnermasse eine glatte Oberfläche zeigt, während bei einer Ceresinmischung, welche diesen Anforderungen nicht entspricht, also ein sehr weiches Paraffin und sehr hochschmelzendes Ceresin enthält, das von dieser zu bindende Terpentinöl leicht ausschwitzt und außerdem der Oberfläche der erstarrten Bohnermassedosen ein fleckiges oder rauhes Aussehen verleiht.

Wenn auch ein Harzzusatz die Ölaufnahmefähigkeit der Wachsmasse ebenfalls erhöht und weiterhin, in allerdings sehr geringem Maße, zur Verbesserung der Homogenität der Paste wie auch zur Verbesserung des Oberflächenspiegels beiträgt, so ist doch von einem derartigen Zusatz, besonders in größeren Mengen, dringend abzuraten, da ein mit einer harzhaltigen Bohnermasse behandelter Boden stets klebrig bleibt. Ganz davon abgesehen, drückt ein Harzzusatz auch den Schmelzpunkt der Gesamtwachsmasse nicht unerheblich herunter, so daß bei Beibehaltung des Terpentinölsatzes wieder mehr höher schmelzende und die Wachsmischung erhärtende Zusätze (Carnaubawachs oder Ceresin) verwendet werden müßten, wodurch die durch den Harzzusatz ev. erstrebte Verbilligung der Bohnermasse illusorisch würde. Wenn auch die ganz billigen Handels-Ceresine, welche oft einen nicht unerheblichen Harzgehalt besitzen, mit Rücksicht auf ihren niedrigen Schmelzpunkt für die Bohnermasse-Fabrikation nicht in Betracht kommen, so empfiehlt es sich doch, sich die Harzfreiheit eines für Bohnermasse zu verwendenden Ceresins vom Fabrikanten besonders garantieren zu lassen. Wird aber schon zu einer Bohnermasse Bienenwachs oder Japanwachs verwendet, so muß ein Zusatz von Harz unter allen Umständen vermieden werden, da hierdurch die Klebrigkeit der vorgenannten Wachsmaterialien nur erhöht werden und gerade durch den Harzzusatz besonders stark in die Erscheinung treten würde.

Als Verdünnungsmittel der Wachsmischung benutzt man in erster Linie amerikanisches, französisches oder spanisches Terpentinöl, doch wird aus Ersparnisrücksichten in der Regel ein Teil des Terpentinöles (höchstens bis zu 45 %) durch ein geeignetes Surrogat, insbesondere durch Schwerbenzin, ersetzt. Wenn dieses in seinen Siedegrenzen dem reinen Terpentinöl möglichst nahe kommt, einerseits also frei ist von leicht siedenden Anteilen und andererseits restlos und in annähernd der gleichen Zeit wie Terpentinöl verdunstet (Lackbenzin, Sangajol, Terapin), so ist es das geeignetste Ersatzmittel für Terpentinöl bei der Bohnermasse-Fabrikation. Der immer stärkere und unangenehmere Geruch des Schwerbenzins fällt hier weniger ins Gewicht, da auch ein mit reiner Terpentinöl-Bohnermasse frisch gewichster Boden anfangs nie gut riecht, der Geruch sich aber bald verflüchtigt. Um diesen Geruch nach Möglichkeit zu verdecken, wird der Masse häufig noch Terpeneol, Nitrobenzol, Amylacetat, Citronellöl, Wachsaroma, Kienöl oder Fichtennadelöl zugesetzt. Letzteres deckt ganz besonders gut den Geruch des sich verflüchtigenden Benzens und hinterläßt einen angenehmen, leicht an Tannenduft erinnernden Geruch im Zimmer. Nitrobenzol sollte mit Rücksicht auf seine giftigen Eigenschaften als Parfümierungsmittel im vorliegenden Falle nicht genommen werden. Bei Verwendung von Terpentinölsurrogaten ist darauf zu achten, daß die Ver-

dünnung stets erst mit Terpentinöl einzuleiten und dann erst mit den Ersatzmitteln zu Ende zu führen ist (vgl. *Seifens.*, Nr. 46 und 47 [1910]: Läßt sich in wasserfreien Bohnermassen Terpentinöl durch billigere Surrogate ersetzen?). Um das Eintrocknen der Bohnermasse in den Dosen möglichst zu verhindern, kann man dieser 3–5% einer 15%igen dicken Auflösung von fettsaurer Tonerde in Terpentinöl zusetzen, wodurch gleichzeitig die Homogenität und Schmierfähigkeit der Masse verbessert wird.

Die farbigen Bohnermassen werden meist in einer orangegelben Tönung hergestellt, welche durch Zugabe von 0,01–0,03% eines fettlöslichen Teerfarbstoffes erzielt wird.

Die Herstellung wasserfreier Bohnermassen erfordert keine besondere Beobachtung bestimmter Schmelz- und Ausfülltemperaturen. Immerhin ist eine Überhitzung der Wachsmaterialien zu vermeiden, da hierdurch die fertige Bohnermasse leicht ein rauhes Aussehen und griesige Struktur erhält. Da auch im Hinblick auf die leichte Entzündbarkeit der flüchtigen Verdünnungsmittel eine zu

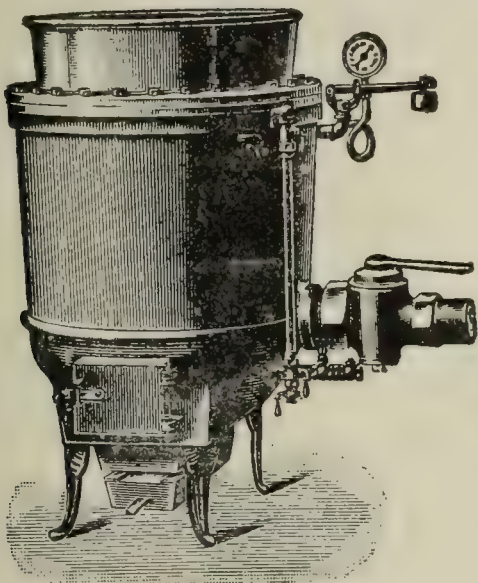


Abb. 313. Wasserbadkessel.
(CARL POSTRANECKY, Dresden.)

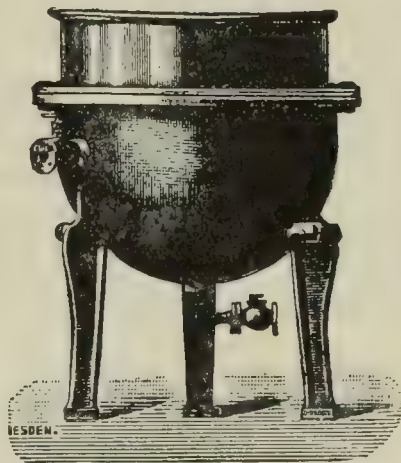


Abb. 314. Doppelwandiges Dampfpaß.
(VOLKMAR, HÄNIG & CO., Heidenau.)

starke Erwärmung gefährlich werden kann, so empfiehlt es sich, die Schmelzung der Wachsmaterialien und ihre Verdünnung mit Terpentinöl und Benzin in einem Kessel der vorstehend abgebildeten Art vorzunehmen.

Ist das Wachs in der Gesamtheit in einem dieser Kessel völlig zum Schmelzen gebracht, so wird der Farbstoff zugegeben, das Feuer unter dem Kessel entfernt bzw. der Dampf abgestellt und dann in dünnem Strahle das Terpentinöl und hierauf das Terpentinölersatzmittel in die geschmolzene Wachsmasse unter Umrühren eingegossen, worauf gleich ausgefüllt werden kann; doch empfiehlt es sich, bei kleineren Packungen die Bohnermasse in möglichst erkaltetem Zustand abzufüllen, da hierdurch die Oberfläche der Masse weniger einsinkt und der Spiegel auf der Dose besser wird. Eine bereits erstarrte Bohnermasse kann beliebig oft aufgeschmolzen werden, ohne daß ihr Aussehen hierdurch Schaden erleidet.

Bei den wasserhaltigen Bohnermassen tritt an Stelle des Terpentinöls Wasser, in welchem der Wachskörper mit Hilfe von Alkalien emulgiert wird, deren Zusatz nach dem Gehalt der zur Verwendung kommenden Wachsorten an Fett- und Wachssäuren zu bemessen ist. Da die vegetabilischen und animalischen Wachse einen verschieden großen Prozentsatz unverseifbarer Wachsalkohole und Kohlenwasserstoffe enthalten, so ist die Verseifung nur eine mehr oder weniger vollkommene, so daß sich die unverseiften Anteile in feiner Emulsion in der Wachsseife verteilt vorfinden. Diese „Verseifung“ braucht im vorliegenden Fall nur so weit getrieben zu werden, daß unter teilweiser Verseifung des Wachsgemisches in der Hauptsache eine innige Emulsion entsteht, aus der sich die emulgierten, nicht verseifbaren Bestandteile auch nicht durch weiteren Zusatz von Wasser oder anderen Verdünnungsmitteln trennen und absetzen. Eine eigentliche Zerlegung der Wachse,

wie sie bei Verwendung von kaustischen Alkalien eintreten würde, muß vermieden werden, um die glanzgebenden Eigenschaften der Wachse hierdurch nicht aufzuheben. Aus diesem Grunde geschieht die Verseifung bzw. Emulgierung durchweg nicht mit kaustischen, sondern mit kohlensauren Alkalien, da hierdurch die nicht verseiften Bestandteile des Wachsgemisches in derartig fein verteiltem Zustande in der ganzen Masse suspendiert bleiben, daß sie sich aus der einmal gebildeten Emulsion nicht wieder ausscheiden. Die durch den Emulgierungsprozeß nicht zersetzten Wachsester können dann ihre volle Glanzwirkung entfalten. Als Alkali benutzt man durchweg Pottasche, da diese eine besonders glatte und schmierfähige Salbe ergibt.

Von den zur Bohnermassenfabrikation zur Verfügung stehenden Wachskörpern benutzt man für verseifte Pasten natürlich in erster Linie diejenigen Wachssorten, welche mit einer verdünnten Pottaschelösung eine glatte Emulsion ergeben und auch noch genügend unverseifbare feste Kohlenwasserstoffe (Paraffin) aufzunehmen vermögen, ohne daß diese sich ausscheiden. In erster Linie kommen hier Bienenwachs, Japanwachs, Carnaubawachsrückstände und raffiniertes Montanwachs in Betracht, weniger geeignet sind Carnaubawachs und Candellilawachs; doch kann man bei Zusatz der zuletzt genannten beiden Wachskörper die Emulsion dadurch verbessern, daß man eine Kleinigkeit einer fertig vorgebildeten Natronseife mitverwendet. Ist der Gehalt an Bienenwachs und Japanwachs nicht zu hoch, so wird zu verseiften Bohnermassen mit besonderer Vorliebe auch Harz genommen, da dieses die Wachsemulsion und die Feuchtigkeitsbeständigkeit des Auftrages auf dem Boden verbessert. So haben z. B. alle die im Handel als „naß wischbar“ angebotenen Bohnermassen einen ziemlich hohen Harzgehalt, welcher als Emulgierungsmittel für die zugesetzten neutralen Kohlenwasserstoffe dient.

Da bei ausschließlicher Verwendung von leicht emulgierbaren Wachsen die nach dem Bohnern hiermit auf dem Boden zurückbleibende Wachsschicht je nach den besonderen Eigenschaften der verwendeten Wachsmaterialien entweder zu spröde oder zu klebrig sein und in keinem Falle eine genügende Wasserbeständigkeit beim Aufwischen des Bodens aufweisen würde, so wird den Wachsemulsionen eine möglichst große Menge Paraffin einverleibt, damit hierdurch die oben erwähnten Nachteile einer reinen Wachsseife aufgehoben werden und auch die ein Ausgleiten befördernde Glättewirkung herabgesetzt wird. Neuerdings vorgenommene Versuche, die Paraffinaufnahmefähigkeit der Emulsionen durch Zugabe von Kolloiden (Leim- und Stärkelösungen) zu verbessern, haben bisher zu völlig befriedigenden Resultaten noch nicht geführt, und wahrscheinlich dürfte hiermit auch ein besonderer Erfolg nicht zu erzielen sein, da die verseiften Bohnermassen sich beim Konsumenten nicht so allgemeiner Beliebtheit erfreuen wie die wasserfreien Terpentinöl-Parkettwachsen. Gerade im Hinblick hierauf wird auch vielfach verseiften Bohnermassen etwas Terpentinöl zugesetzt, wodurch gleichzeitig ein schnelleres Eintrocknen des Bohnermassenauftrages auf dem Boden beabsichtigt wird.

Als Beispiel für eine verseifte Bohnermasse sei nachstehende Komposition angeführt: 76 T. Wasser, 0,5 T. Seife, 3,5 T. Pottasche, 2 T. Carnaubawachs, 8 T. Japanwachs, 2 T. raffiniertes Montanwachs, 2 T. Harz, 3 T. Paraffin, 3 T. Terpentinöl oder Kienöl.

Bei dieser Komposition können Carnaubawachs, raffiniertes Montanwachs und Paraffin mit bestem Erfolg durch Carnaubawachsrückstände ersetzt werden, welche eine noch glattere Emulsion ergeben.

Die Herstellung der Bohnermasse nach dieser Vorschrift erfolgt in der Weise, daß entweder zuerst das Wasser in den Kessel gegeben und hierin die Seife und die Pottasche durch Erwärmen gelöst wird, worauf die übrigen Wachskörper in der angegebenen Reihenfolge durch intensives Umrühren und kurzes Aufkochen des Kesselinhaltes emulgiert werden. Auch kann man in der Weise vorgehen, daß man zuerst das Wachs schmilzt und diese Mischung dann mit der vorher in einem

Gefäß erhitzten Seifen-Pottaschelauge vorsichtig unter ständigem Umrühren und Erhitzen des Kesselinhaltes bis zur Siedetemperatur emulgiert. Ein dritter Weg, welchen man besonders bei schwer verseifbaren Wachsorten anwendet, besteht darin, daß man die Wachse in einem Teil der anzuwendenden Wassermenge vorher durch Erhitzen zum Schmelzen bringt und dann durch intensives Umrühren aufs feinste in dem Wasser verteilt, um so der später zuzugebenden Lauge eine größere Angriffsfläche darzubieten. Ein kurzes Aufkochen ist in allen Fällen zu empfehlen, damit die Kohlensäure der Pottasche leichter entweicht und die Verseifung eine vollständigere wird. Da man in einem Wasserbadkessel die Masse nicht zum Kochen bringen kann, muß man sich zur Herstellung verseifter Bohnermassen der mit gespanntem Dampf gespeisten doppelwandigen Dampffässer oder eiserner Kessel mit direkter Feuerung bedienen. Sobald in der vorbeschriebenen Weise eine glatte Emulsion erzielt ist, wird die Masse am besten mit Hilfe eines langsam gehenden Rührwerks so lange in mäßiger Bewegung gehalten, bis sie dickflüssig zu werden beginnt, um so zu verhindern, daß sich die unverseiften Wachsteile beim Erkalten aus der Emulsion abscheiden. Die Bohnermasse wird eine um so schönere Oberfläche erhalten, je kälter die Masse ausgefüllt wird.

Verseifte Bohnermassen werden meist nicht gefärbt, doch erhalten sie stets einen geringen Zusatz eines Konservierungsmittels (Formalin), um einer Schimmelbildung auf der Oberfläche der Dosen entgegenzuwirken.

Mit Rücksicht darauf, daß die Bohnermassen durchweg in Blechdosen verpackt werden, ist darauf zu achten, daß sich in der Bohnermasse kein freies Alkali befindet, da dieses zur vorzeitigen Zerstörung der Blechdosen beitragen würde.

Einer stets wachsenden Beliebtheit seitens der Konsumenten erfreuen sich die erst in neuerer Zeit aufgekommenen flüssigen Bohnermassen, u. zw. die wasserfreien wie auch die wasserhaltigen. Die Herstellungsweise dieser Produkte entspricht ebenso wie die Zusammensetzung den bereits erwähnten Bohnermassen in Pastenform, so daß einwandfreie Produkte durch einfaches Verdünnen der wasserfreien oder verseiften Bohnermassen mit der annähernd doppelten Menge Terpentinöl (Benzin)



Abb. 315.



Abb. 316.

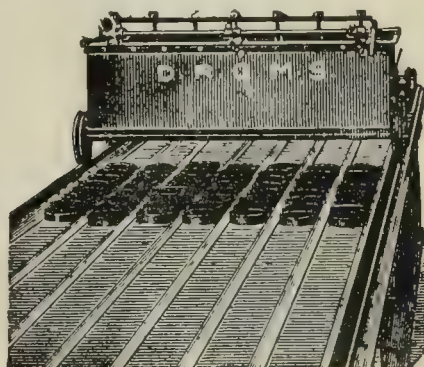


Abb. 317

Handfülltrichter.

Universal-Dosenfüllmaschine.

(GANZHORN & KLING, Schwäbisch Hall.)

resp. Wasser hergestellt werden. Erstere enthalten durchschnittlich 18–20 %, letztere 14–16 % Wackkörper. Bei flüssigen Bohnermassen wird das zur Anwendung gelangende Terpentinöl bzw. Schwerbenzin zur Herabminderung der Feuergefährlichkeit vorteilhaft mit 30 % Tetrachlorkohlenstoff oder Trichloräthylen versetzt. Ein geringer Zusatz von fettsaurer Tonerde trägt auch hier zur Verbesserung der Homogenität bei.

Neben den Bohnermassen in Pastenkonsistenz sowie in flüssiger Form verwendet man, wie bereits früher erwähnt, für besondere Zwecke auch feste Wackwürfel (Saalwack), welche meist lediglich aus gefärbtem schottischen Wack mit geringem Zusatz von Bienenwack bestehen. Billigere Sorten enthalten auch vielfach Harz. Das ebenfalls für Tanzsäle noch viel benutzte Saalstreuwack ist ein fein gepulvertes Gemisch von meistens mit einem farbkräftigen Ocker gefärbten Talkum und 20–30 % Paraffin.

Die Herstellung dieses Saalstreuwackes geschieht entweder in der Weise, daß man das Paraffin schmilzt und dann das Talkumpulver einrührt, bis eine gleichmäßige Mischung entstanden ist, welche in erkaltetem Zustande sich zwischen den Händen zu Pulver verreiben läßt, oder aber so, daß man das Talkumpulver in einer geeigneten Mischmaschine mit leicht zu Pulver zerreibbaren weißen Paraffinschuppen vermischt. Die in der einen oder anderen Weise hergestellte Masse wird dann zur Erzielung eines gleichmäßigen Pulvers noch durch ein engmaschiges Sieb getrieben.

Da Bohnermassen in der noch am meisten gangbaren Pastenkonsistenz vorwiegend in große Dosen verpackt werden, so bedient man sich zum Füllen der Dosen auch einfacher Schöpfkellen oder mit Handgriffen und Ausguß versehener

Weißblechkübel. Lediglich für kleinere Dosen (bis $\frac{1}{4}$ kg) kommen auch Handfülltrichter (Abb. 315 und 316) sowie Kastenfüllmaschinen (Abb. 317) der vorstehenden Art in Betracht.

Die letzteren laufen auf einem Schienenstrang, welcher auf die Fülltische aufgelegt oder direkt an diesen befestigt wird, und ermöglichen es, durch einen leichten Hebeldruck jedesmal eine ganze Reihe der zwischen den Schienen auf die Tischplatte gestellten Dosen gleichmäßig zu füllen.

Die Zahl der auf Bohnermassen erteilten Patente ist nur sehr gering. Der Vollständigkeit halber seien nachstehende Patente angeführt: *D. R. P.* 132216, 167847, 188712, *D. R. P.* 258259, *D. P. a. Sch.* 38629, *E. P.* 10324/1903.

Um noch ein annäherndes Bild über die Kalkulation der Bohnermassen zu geben, sei als Beispiel auf die wasserfreien Bohnermassen hingewiesen. Der durchschnittliche Rohgestehungspreis der im Handel erhältlichen wasserfreien Bohnermassen (gelb und weiß) bewegt sich zurzeit zwischen 58–62 M. per 100 kg, während der Verkaufspreis bei größeren Abnahmen sich für $\frac{1}{4}$ -kg-Dosen (Ladenpreis für 1 Dose M. 0,50) auf 30–35 M., für $\frac{1}{2}$ -kg-Dosen (Ladenpreis 1 M.) auf 50 bis 60 M. und für $\frac{1}{1}$ -kg-Dosen (Ladenpreis 2 M.) auf 90–100 M. per 100 Dosen stellt. Da die Verkaufspreise im allgemeinen ziemlich fest stehen, so kann der Fabrikant zu Zeiten hoher Rohmaterialienpreise einen Ausgleich nur durch Mehrverwendung billiger Terpentinölsurrogate schaffen.

Wirtschaftliches: Der Absatz in Bohnermasse ist überaus groß und zahlenmäßig nicht gut festzustellen. Ein annäherndes Bild geben lediglich die Exportziffern. So wurden z. B. im Jahre 1912 in Deutschland über 27 000 dz, im Jahre 1913 über 38 000 dz ausgeführt, welche einen Wert von über $2\frac{1}{2}$ Mill. M. repräsentierten. Die größte Menge Bohnermasse wurde nach Rußland, Italien, Belgien und den Niederlanden verschickt.

Literatur: C. LÜDECKE, „Schuhcrèmes und Bohnermassen“, 2. Aufl. 1913. Verlag für chemische Industrie, Augsburg. Lüdecke.

Bohröl s. Schmiermittel.

Bologneser Leuchtsteine s. Leuchtfarben.

Bolus ist eine Bezeichnung für mehr oder weniger reinen Ton, s. Tonwaren. Je nachdem im Bolus größere oder kleinere Mengen Eisenoxyd enthalten sind, variiert seine Farbe von gelb bis braun. Eisenfreier Bolus ist der sogenannte weiße Bolus oder Bolus alba. Die farbigen Bolusarten dienen als Anstreichmittel (s. Erdfarben), wobei die Nuance durch Brennen verändert werden kann. Vielfach wird der Bolus, namentlich der durch Eisenoxyd gefärbte Rötel, als Poliermittel für Glas, Metall oder Stein, zur Anfertigung von Formen für Metallguß und zur Herstellung von Kittbenutzt. Weißer ev. mit Säuren gereinigter Bolus diente früher auch als Grundlage für Pillen und zur Herstellung von Streupulvern und anderen galenischen Präparaten, s. d. Ullmann.

Bor und Borverbindungen. Die erste Borverbindung, welche erwähnt wird, ist der Borax, der schon GEBER bekannt war. Aus ihm gewann HOMBERG 1702 die Borsäure, während BARON 1747 seine Zusammensetzung aus Borsäure und Natron erkannte; das Element selbst wurde von GAY-LUSSAC und THÉNARD 1808 durch Reduktion von wasserfreier Borsäure mit Kalium und wenig später von H. DAVY durch Elektrolyse der Säure und von J. J. BERZELIUS aus Borfluorkalium in amorpher Form dargestellt. Krystallisiert erhielten es 1856 FR. WÖHLER und H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE durch Glühen der amorphen Modifikation mit Aluminium, völlig rein erst H. MOISSAN 1895.

Bor, *B*, Atomgewicht 11, kommt in der Natur nicht frei, sondern nur in Sauerstoffverbindungen vor. Es funktioniert fast ausschließlich als dreiwertiges Element. Erst in neuerer Zeit sind — hauptsächlich organische — Derivate bekannt geworden, in denen es als fünfwertig angesehen werden kann. Zum Sauerstoff zeigt es große Verwandtschaft und bildet mit ihm ausschließlich das beständige Oxyd B_2O_3 . Es vereinigt sich leichter mit den Metalloiden als mit den Metallen. Da seine Reindarstellung erst vor ca. 20 Jahren geglückt ist, so sind die älteren Angaben über seine Eigenschaften nicht immer zuverlässig. Es existiert in einer amorphen und mindestens einer kristallisierten Form.

1. Amorphes Bor wird durch Reduktion von Borsäure oder Borax mit Natrium oder Magnesium dargestellt. Im ersten Falle erhitzt man 10 T. gepulverte geschmolzene Borsäure mit 7 T. Natrium unter Zugabe von 4–5 T. Kochsalz in einem gußeisernen Tiegel, bis heftige Reaktion eintritt. Der flüssige Tiegelinhalt wird mit einer eisernen Kelle gut durchgerührt und darauf in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Ungelöst bleibt nur das Bor. Bei der Reduktion von Borsäure oder entwässertem Borax mit Magnesium muß man die Vorsicht gebrauchen, eine geringere als die theoretische Menge Metall zu verwenden. Es resultiert dann ein 94–95%iges Produkt, dessen Gehalt man durch nochmalige Behandlung mit Magnesium auf 98,3% und beim Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre sogar auf 99,6% steigern kann (F. JONES, *Soc.* **35**, 42 [1872]. L. GATTERMANN, *B.* **22**, 195 [1889]; CL. WINKLER, *B.* **23**, 772 [1890]; H. MOISSAN, *C. r.* **114**, 392 [1892]; *A. ch.* [6] **7**, 296 [1895]). E. WEINTRAUB (*J. Engin. Chem.* **3**, 299 [1911]; **5**, 106 [1913]) erhitzt das rohe Bor unter sorgfältigem Ausschluß kohlenstoffhaltiger Körper auf ca. 2000°, wobei sich magnesium- und stickstoffhaltige Verunreinigungen verflüchtigen.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Borax scheidet sich an der Kathode Natrium und mit ihm Bor ab (W. HAMPE, *Ch. Ztg.* **12**, 841 [1888]). Ferner kann man es gewinnen, wenn man durch ein Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle den elektrischen Strom leitet (E. H. COWLES, A. H. COWLES und MABERY, *B. H. Ztg.* **45**, 8). Doch sind beide Verfahren nicht sehr zu empfehlen.

Als technische Darstellungsmethode empfiehlt H. N. WARREN die Einwirkung von Natrium auf eine Schmelze von Borsäureanhydrid und Magnesiumnatriumchlorid (*Ch. N.* **74**, 64 [1896]). Eine technische elektrolytische Darstellung haben sich J. A. LYONS und E. C. BRADWELL patentieren lassen (*A. P.* 785962; *Ch. Ztg.* **29**, 424 [1905]): Borate werden im schmelzflüssigen Bade mit Kohlenanode elektrolysiert. Die hierbei entstehende Erhitzung ist so groß, daß das sich abscheidende Bor zusammenschmilzt. Die AEG, Berlin, reduziert Borchlorid im elektrischen Lichtbogen und gelangt so gleichfalls zu einem homogenen Schmelzprodukt (*D. R. P.* 241423). Welches dieser Verfahren das beste ist, kann vor der Hand nicht entschieden werden. Schließlich sei noch bemerkt, daß man das Element auch nach dem GOLDSCHMIDTSchen Thermitverfahren darstellen kann, wenn man dem Thermit Chlorate oder Perchlorate zufügt (A. KÜHNE, *D. R. P.* 179403).

Amorphes Bor ist ein schwarzes, braunschwarzes bis hellbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver. Es ritzt alle Substanzen außer Diamant. Der *Schmelzp.* liegt zwischen 2000 und 2500°, der letzteren Temperatur näher. *D* 245. Spez. Wärme bei 100° 0,3066, bei 234,5° 0,3573. Bor ist in der Kälte ein schlechter Leiter der Elektrizität. Doch steigt mit der Temperatur auch die Leitfähigkeit sehr schnell. Bei 700° entzündet es sich an der Luft und verbrennt im Sauerstoff unter Funken sprühen mit glänzendem Licht und grüner Flamme, an der Luft mit rötlicher. Es

verbindet sich bei 410° mit Chlor, bei 700° mit Brom unter Erglühen — häufig auch ohne äußere Erwärmung —, mit Schwefel bei 610° , mit Stickstoff langsam bei 900° , schneller bei 1230° zu Borstickstoff, der sich deshalb stets beim Verbrennen des Elements an der Luft bildet. Mit Stickoxyd bildet es nahe der Glühtemperatur Borsäure und Borstickstoff, mit Wasserdampf bei Rotglut Borsäure und Wasserstoff, mit Schwefelsäure bei 250° schwefelige Säure und Schwefel etc.; Salpetersäure, Königswasser und schmelzendes Kali oxydieren es.

Wegen seiner großen Empfindlichkeit für Temperaturdifferenzen könnte Bor bei der Herstellung thermometrischer Instrumente, wie Thermoregulatoren, und für Messung strahlender Energie Verwendung finden.

2. Krystallisiertes Bor entsteht aus amorphem, wenn man dieses, fest zusammengedrückt, mit Aluminium auf ca. 1500° erhitzt. Man löst das Metall in Salzsäure auf und trennt die zurückbleibenden Krystalle, welche häufig von bedeutender Größe und Schönheit sind, von beigemengtem Boraluminium durch Schlämmen. Auch durch Verschmelzen von 2 T. entwässertem Borax mit 1 T. Magnesium gewinnt man die Substanz. In diesem Falle ist sie mit Borstickstoff und Magnesiumverbindungen verunreinigt und wird zu deren Entfernung nochmals mit Aluminium erhitzt (L. GATTERMANN, *B.* 22, 195 [1889]; CL. WINKLER, *B.* 23, 772 [1890]). Ein sehr bequemes Verfahren (KÜHNE, *D. R. P.* 147871) eignet sich zur technischen Darstellung. Eine Mischung von 200 T. gesiebter Aluminiumspäne, 200 T. Aluminiumpulver, 500 T. Schwefel und 250 T. einer Borverbindung wird zur Entzündung gebracht, indem man einige *ccm* eines Gemenges von 9 T. Aluminium und 16 T. Schwefel darauf schüttet und es mit einem glühenden Eisenstab berührt. Indem die Mischung sich auf Weißglut erhitzt, schmilzt sie zu einer dünnflüssigen kochenden Masse von Aluminiumsulfid zusammen, in die nach dem Erkalten Borkrystalle eingebettet sind.

Krystallisiertes Bor enthält fast immer Kohlenstoff und meist Aluminium. Es ist nicht sicher, ob es in mehreren Modifikationen existiert. Man kennt: 1. metallglänzende Blätter, schwarz, undurchsichtig, in dünnen Schichten dunkelrot, sehr spaltbar und zerbrechlich, sehr schwer oxydierbar. *D*^{17,2} 2,5345; 2. farblose, durchsichtige Krystalle, zu langen, gezackten Prismen aneinander gereiht, oder kleine achtseitige Prismen, an den Enden durch Oktaeder begrenzt. Sie sind tetragonal, doppelbrechend und enthalten Kohlenstoff und Aluminium. *D* 2,615. Sie besitzen Glanz und Lichtbrechungsvermögen in so hohem Grade, daß sie in dieser Beziehung nur dem Diamanten vergleichbar sind („Bordiamanten“). Desgleichen sind sie so hart, daß sie Korund und orientalischen Rubin mit Leichtigkeit ritzen.

Schließlich kann Bor auch in kolloidaler Form erhalten werden (H. KUZEL, *D. R. P.* 194890, 186980).

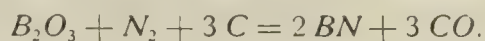
Borcarbid s. Carbide.

Borchlorid, BCl_3 , zuerst von BERZELIUS durch Erhitzen des Elements im Chlorstrom gewonnen, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. *Kp*₇₆₀ $18,23^{\circ}$. *D*¹⁷ 1,35; *D*⁴ 1,43386. Es raucht an feuchter Luft und zersetzt sich bei der Einwirkung von Wasser unter Wärmeentwicklung zur Bor- und Salzsäure. Mit Alkoholen gibt es die entsprechenden Ester. Man stellt die Verbindung dar, indem man Chlor über ein glühendes Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle leitet.

Borfluorwasserstoff, HBF_4 , wurde von BERZELIUS (*P. A.* 2, 113) entdeckt. Er entsteht beim Einleiten von Borfluorid in Wasser, wobei sich ein Teil des Bors als Borsäure abscheidet, ferner neben Fluorborsäure beim Auflösen von

Orthoborsäure in kalter verdünnter Fluorwasserstoffsäure. Ganz reiner und wasserfreier Borfluorwasserstoff soll sich nach FR. LANDOLPH (*C. r.* **86**, 601 [1878]) bei der Einwirkung von Borfluorid auf Anethol als farblose Flüssigkeit von der Zusammensetzung $BF_3 \cdot 3 HF$ bilden. Diese Verbindung siedet bei 130° nicht unzersetzt und zerfällt an feuchter Luft zu Fluß- und Borsäure. Borfluorwasserstoff greift in der Kälte Glas nicht an. Erst in der Wärme wird es durch freiwerdenden Fluorwasserstoff geätzt. Borfluorwasserstoff ist giftig und wirkt gärungshemmend. Die Salze, aus der Säure mit Metalloxyden oder carbonaten erhalten, sind meist krystallisiert, werden durch Wasser hydrolysiert und durch Glühen zersetzt. Sie sind mit Ausnahme des Kaliumsalzes sehr löslich. Dieses, KBF_4 , bildet einen gallertartigen Niederschlag, nach dem Trocknen ein weißes Pulver oder glänzende Krystalle. Es kann auch aus Kryolith oder Flußspat dargestellt werden. Gleich dem Borax kann es zum Löten dienen (FR. STOLBA, *Ch. Ztrbl.* **1876**, 703).

Borstickstoff, BN , wurde von BALMAIN (*Phil. Mag.* [3] **21**, 170; **22**, 467; **23**, 71; **24**, 191) beim Erhitzen von Borsäure mit Cyanverbindungen entdeckt. FR. WÖHLER (*A.* **74**, 70 [1850]; *P. A.* **79**, 467) erkannte seine Zusammensetzung und ermittelte, daß er durch überhitzten Dampf ziemlich glatt in Ammoniak und Borsäure zerlegt werden kann. Er entsteht beim Glühen von amorphem Bor im Stickstoffstrom, in Ammoniakgas und Stickstoffoxyden. Ein inniges Gemisch von 1 T. wasserfreiem Borax und 2 T. Salmiak (oder 7 T. Borax und 9 T. Harnstoff) wird geglüht. Die Masse wird dann fein zerrieben und mit viel salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Zur Gewinnung im großen empfehlen L. MOESER und W. EIDMANN (*B.* **35**, 535 [1902]), Borsäureanhydrid mit dem doppelten Gewicht Tricalciumphosphat zusammen im hessischen Tiegel zu entwässern und das innige poröse Gemisch im Gebläseofen unter Einleiten von Ammoniakgas zu erhitzen. Nach dem Erkalten reibt man die Masse mit Wasser an, kocht sie mit verdünnter Salzsäure aus und wäscht das Pulver mit kaltem Wasser. Die Ausbeute beträgt 80–90 % der angewandten Borsäure. Für praktische Zwecke kommt es natürlich darauf an, den atmosphärischen Stickstoff auszunutzen, um ihn über Borstickstoff in Ammoniak überzuführen. Schon 1880 erhielt TUCKER ein *D. R. P.* (13392) zur Herstellung der Verbindung aus Boraten und Kohle bei Rotglut. Man erhält nach seinem Verfahren aber nur eine Höchstaubeute von ca. 26 % BN . Die Reduktion der Borsäure bei Gegenwart von Stickstoff geht nach folgender Gleichung vor sich:



Dieser Prozeß wurde von W. HEMPEL (*B.* **23**, 3388 [1890]) und besonders gründlich von A. STÄHLER und J. J. ELBERT (*B.* **46**, 2060 [1913]) unter den verschiedensten Arbeitsbedingungen — allerdings nur im kleinsten Maßstabe — studiert. Es wurde als wichtigstes Ergebnis festgestellt, daß man aus Boroxyd, Kohle und Stickstoff bei einem Temperaturoptimum von 1500 – 1700° unter gewöhnlichem Druck höchstens 26–28 % BN , unter höherem Druck jedoch mehr als 85 % BN erhält und daß man aus Borocalcit, Kohle und Stickstoff bei 1800 – 1400° nahezu die der Gleichung $CaB_4O_7 + 8 C + 3 N_2 = 4 BN + CaCN_2 + 7 CO$ entsprechende theoretische Ausbeute (46 %) an gebundenem Stickstoff gewinnt, wobei eine Druckerhöhung ohne Einfluß ist. Die Verbindung bildet ein weißes, leichtes, amorph-körniges, sich talkartig anführendes Pulver, das beim Erhitzen im Sauerstoff-, Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffstrom sowie im Joddampf unverändert bleibt. In Berührung mit einer Flamme phosphoresziert es grünweiß. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° oder beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet Borstickstoff Borsäure und Ammoniak. Er redu-

ziert beim Glühen Schwermetalloxyde unter Bildung von Stickstoffoxyden. Seine Reaktionsfähigkeit ist sehr gesteigert, wenn man bei der Darstellung eine möglichst niedrige Temperatur eingehalten hat. Analyse s. *B.* 46, 2062 [1913].

Borsäure, normale oder Orthoborsäure, H_3BO_3 .

1777 stellte H. HOEFER fest, daß die heißen Quellen der Maremmen von Toskana Borsäure enthalten. Seit Jahrhunderten entweichen dort heiße, borsäurehaltige Wasserdämpfe dem Erdboden, gemischt mit heißen Gasen (CO_2 , NH_3 , H_2S). Diese Dämpfe, soffioni oder fumarole genannt, entströmen meist dem tiefsten Punkt einer kleinen Bodensenkung und bilden daselbst durch Kondensation Sümpfe, deren Wasser gleichfalls borsäurehaltig ist. Die Soffioni sind über ein Gebiet von mehreren Quadratmeilen verteilt und finden sich namentlich bei Larderello, dem Hauptsitz der gräflich LARDERELLSchen Betriebe, Serrazano, Lustignano, Monterotondo, Castellamare, Lago, Travale und besonders Sasso, dem an Fumarolen reichsten Gebiet. In Lago wurde 1320 ein ganzes Dorf unterwaschen, indem sich ein bor- und schwefelsäurehaltiger See bildete. Von Sasso hat die natürliche Borsäure den Namen Sassolin erhalten. Ferner findet man sie neben Salmiak und Schwefel im Krater der liparischen Insel Volcano. Über den Ursprung der Dämpfe sind die Ansichten sehr geteilt. NASINI und PERRONE vertreten die Meinung, daß die Borsäure durch Zerlegung von Turmalinen durch Wasserdampf entsteht. Letztere enthalten 3–4 % Säure und sind dort sehr häufig anzutreffen, also wohl auch in größeren Tiefen vorhanden. In geringer Menge findet sich Borsäure im Meereswasser, in vielen Mineralwässern, im Obst und in Beerenfrüchten, im Hopfen, in verschiedenen Weinsorten etc.

In Form von Salzen ist Borsäure außerordentlich weit verbreitet. Als Ausgangsmaterialien für die Borsäureindustrie, die im wesentlichen die Gewinnung der Säure und von Borax umfaßt, kommen jedoch nur wenige in Betracht: 1. Natürlicher Borax, Tinkal s. u.; 2. Pandermit und Colemanit, d. s. Calciumborate; 3. Bornatrocálcit, Ulexit, chilenischer Borkalk, ein Calciumnatriumborat und 4. Staßfurtit, Staßfurter Boracit, ein Magnesiumborat, verbunden mit Magnesiumchlorid.

Pandermit, $Ca_2B_6O_{11} + 4H_2O$, 1869 von DESMAZURES entdeckt, wird in großen Mengen in Kleinasien, in der Nähe des Hafens von Panderma, in rein weißen Brocken von ansehnlicher Härte gewonnen. Er zeichnet sich durch hohen Borgehalt und gleichmäßige Anlieferung aus. Fast die gleiche Zusammensetzung hat der Colemanit, $Ca_2B_6O_{11} + 3H_2O$, der seinen Namen von W. T. COLEMAN, einem der ersten Boraxproduzenten am Stillen Ozean, hat. Er bildet, mit Pandermit gemengt, in Kalifornien in der Death Valley und Mohave Desert ausgedehnte Ablagerungen von 5–30 Fuß Mächtigkeit. Er ist mit Sand und Ton durchsetzt. Die bedeutendsten Lager finden sich bei Fumeral Mountain in Death Valley und bei Daggeth in der San Bernardino-Grafschaft. Sie werden – meist hüttenmännisch – von drei großen Gesellschaften erschlossen, unter denen die BORAX CONSOLIDATED CO. LTD. (PACIFIC COAST BORAX CO.), die den Markt beherrscht, an erster Stelle steht. Sie besitzt zu Daggeth und zu Borate, 12 Meilen südlich von Daggeth, die ergiebigsten Bergwerke. Das dort gewonnene Erz wird, soweit es mindestens 35 % Borsäure enthält, zur Verarbeitung nach Bayonne in New-Jersey gesandt. Das ärmere Erz wird unweit der Boratminen in Marion konzentriert und dann ebenfalls versandt. Das Konzentrieren erfolgt durch Erhitzen in mit Öl geheizten HOLTHOFF-WETHEY-Öfen, wobei die Erze zu Zerfall gebracht werden. Das entstandene Pulver heißt „Flour“. Kieselsäure, kohlensaurer Kalk und sonstiges Ganggestein werden aus dem Pulver geharkt. Der beigemengte Pandermit geht beim Rösten verloren.

Er zerfällt nicht wie der Colemanit zu Pulver und wird deshalb, zumal er oft zusammenschmilzt, mit der Gangart weggeschafft. Die Abfälle nennt man „dry bone“ („trockene Knochen“). Das Mehl wird nach dem Abkühlen gesackt und als rohes Erz zur Verarbeitung nach Bayonne geschickt. 2—4 t armes Erz liefern 1 t geröstetes, das alsdann 45 % Borsäure und mehr enthält. In Newada wird das gleiche Mineral durch Tagebau erhalten. Diesen Distrikten entstammt der größte Teil der Boraxproduktion der Union. Die AMERICAN BORAX CO. ist in der San Bernardino-County ansässig, wo sie an Ort und Stelle aus ihrem armen, ca. 10 % igen Erz Borsäure erzeugt. Die STAUFFER CHEMICAL CO. ist die dritte große amerikanische Boraxgesellschaft. Sie verarbeitet ihr in der Ventura County gefördertes hochgradiges Erz in ihrer Fabrik in San Francisco (J. WINKLER, *Z. angew. Ch.* 19, I, 926 [1906]; K. PIETRUSKY, *Ch. Ztschr.* 3, 129 [1903]).

Boronatrocalcit, chilenischer Borkalk, $\text{CaB}_4\text{O}_7 + \text{NaBO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$, findet sich in weißen, knolligen Massen von feinfaseriger Zusammensetzung. Gemischt mit Calciumborat heißt er Ulexit, mit Kochsalz Tiza. Die Handelsware ist ferner häufig mit Gips verunreinigt. Hauptfundort ist der Norden von Chile auf der Hochebene der Kordilleren in Höhe von 3500—4000 m., nahe den bekannten Salpeterfeldern. Die Lager reichen bis nach Argentinien hinein, wo sie sich im „Territorio nacional de los Andes“ weithin ausdehnen, aber zum großen Teil in trostloser Gegend sehr schwer zugänglich sind. Die Fundstätten von Ascotan liefern ein Mineral von ca. 35 % Borsäuregehalt. Unter den vielen Fundorten sind die Borateras am Hombre muerto zu nennen, wo der Boraxkalk in einer Mächtigkeit von 1 m ein Areal von 1800 ha bedeckt, ferner Borateras von Ratones, Diablillos, Pastos, Grandes, Cauchari, Rincon und Jujuy (Fr. REICHERT, *Ch. Ztg.* 30, 150 [1906]). Sie werden nur zum kleinsten Teil ausgebeutet. Die günstigsten Verladestellen sind die Städte Salta und Jujuy, beide am Schienenstrang der argentinischen Nordbahn gelegen. Das Rohmaterial kommt in zwei verschiedenen Typen des Auftretens vor, erstens in knolligen Absonderungen, zweitens in einer zusammenhängenden bankartigen Decke von homogener Beschaffenheit. Der letztere Typ ist regional am weitesten verbreitet und ist minderwertig. Im großen und ganzen ist aber die Qualität vorzüglich, und namentlich in letzter Zeit werden von der COMPANY INTERNATIONALE DE BORAX zu Brüssel ganz bedeutende Mengen ausgeführt, um hauptsächlich in deren Fabriken in Belgien und Frankreich verarbeitet zu werden. Daneben wird der argentinische Bedarf an Borsäure und Borax durch Lokalfabrikation vollkommen gedeckt. Der in Deutschland verbrauchte Borax wird größtenteils aus Boronatrocalcit in Hamburger Fabriken hergestellt.

Über amerikanische Boraxlager s. ferner CH. KEYES, *E. M.* 88, 827 [1909]; *Trans. A. I. M. E.* 1909, 867.

Über analytische Bestimmung der natürlichen Borate s. H. GILBERT, *Z. angew. Ch.* 2, 531 [1893] und *Lunge-Berl* II, 91.

Staßfurtit, Staßfurter Boracit, $2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} + \text{MgCl}_2$, findet sich, undeutlich krystallisiert, in den Salzlagern von Staßfurt und Aschersleben im oberen Kainit, meist in rundlichen Knollen von Korn- bis Kopfgröße, dicht, bisweilen auch feinkörnig, weiß, mit gelblichem Stich. Er wird gewaschen und zerkleinert, bevor er in den Handel kommt. Die Produktion ist unbedeutend.

Die Bedeutung der toskanischen Borsäure ist seit Entdeckung der amerikanischen Fundorte sehr zurückgegangen. Die Säure wird nur z. T. als solche ausgeführt, z. T. an Ort und Stelle auf Borax verarbeitet. Die Möglichkeit, sie billig

genug zu produzieren, trotzdem der Gehalt der Lagoni an Säure sehr gering ist, beruht auf der 1830 von FR. LARDERELL eingeführten Benutzung der natürlichen heißen Dampfströme als Abdampfmittel, nachdem man schon 1815 mit der Gewinnung der Säure begonnen hatte (A. FRANK, *Z. angew. Ch.* 20, 258 [1907]). Während man anfangs nur die natürlichen Lagoni ausnutzte, baute man später (1818) solide Absorptionsbassins, in denen man die Soffioni verdichtete, und legte auch künstliche, bis 130 m tiefe Bohrlöcher an (DURVAL 1854), um genügend Dampfausströmungen zur Verfügung zu haben. 1907 bestanden 71 natürliche und 330 künstlich erbohrte Soffioni. Manche dieser werden schon nach kurzer Zeit schwächer, andere halten 10 Jahre und länger vor. Ihre Temperatur beträgt manchmal nur wenig über 100°; wenn sie aus tieferen Schichten kommen, aber 180–190°, durchschnittlich 145°. Seit 1890 wurden die Dämpfe zum Heizen der Dampfkessel benutzt; seit 1904 verbindet man direkt eine gewöhnliche Dampfmaschine mit dem gut verrohrten Bohrloch und treibt auch die Bohrmaschinen mit dem Dampf. Es sei bemerkt, daß die dem Bohrloch di Piazza Anna stündlich entströmende Menge von 29 000 kg Dampf nahezu 3000 PS leisten könnte.

1000 T. Borsäurelösung aus den Lagoni enthalten im Mittel 4–4,15 T. Säure und 0,76–1,7 T. Ammonsulfat, ferner die Sulfate von Natrium, Magnesium, Eisenoxyd, Mangan und Calcium und etwas organische Substanz. Die erste Verdampfung erfolgt in großen, flachen, mit Blei ausgekleideten eisernen Pfannen, die 80–116 m lang, 1,64 m breit und 5 cm tief sind. Sie haben ein Gefälle von 2–5° und sind auf gemauerten Dampfkkanälen in offenen Schuppen aufgestellt. Die Pfannen sind durch querliegende Bleistreifen, welche abwechselnd an der einen oder anderen Wand einen Durchlaß haben, geteilt, so daß die oben zugeführte Lauge in langsamem Strom und wechselnder Richtung nach unten fließt und hierbei zugleich einen Klär- und Absetzungsprozeß durchmacht. Sie scheidet namentlich Calciumsulfat ab. Die Temperatur darf den Kochpunkt nicht erreichen. Um das teure Bleiblech zu sparen, hat SCHWARZENBERG auf den Lagunen von Travale zementierte Behälter mit Röhrenheizung eingerichtet. Eine Bleipfanne von 100 m Länge kann bei günstigem Wind in 24 Stunden bis 100 000 kg Wasser verdampfen. Dann kommt die Lauge in Konzentrationskessel, wo sie bei 85° bis zur Krystallisation eindampft, um dann in die Krystallisationsgefäße zu fließen. In 3–4 Tagen ist die Krystallisation beendet. Man läßt die Ware in Körben abtropfen und trocknet sie auf Darren oder in Trockenöfen, die durch Soffioni geheizt werden (C. M. KURTZ, *Dingler* 212, 493 [1874]). Die Mutterlauge kommt nochmals in die Abdampfpfannen. Die rohe Borsäure enthält 80–82 % Borsäure, 6–8 % Ammonsulfat, 3–4 % Magnesiumsulfat, 1–1,5 % Kalium- und Natriumsulfat, ferner Gips, Eisenoxyd, Ton, Feuchtigkeit. Sie wird z. T. direkt versandt, z. T. raffiniert zu großen Krystallen oder zierlichen Blättchen („Paillettes“) oder auf Borax verarbeitet. Die Mutterlaugen der ersten Krystallisation enthalten 5–9 % Ammonsulfat und 3–5 % Borsäure. Man erhöht durch wiederholtes Auskrystallisieren und Eindampfen den Ammoniakgehalt auf 15–20 % und kocht die Lauge dann mit Ätzkalk in geschlossenen Apparaten, wie sie ähnlich für die Verarbeitung von Gaswasser in Gebrauch sind. Das entweichende Ammoniak wird in Schwefelsäure geleitet und auf reines Ammonsulfat verarbeitet.

Bei weitem die meiste im Handel befindliche Borsäure ist nicht natürliche, sondern wird aus Colemanit und Pandermit, ferner auch aus Boronatrocalcit künstlich erzeugt. Die Mineralien werden mit Desintegratoren in ein feines Pulver verwandelt. Dieses wurde früher in großen Pitch-pine-Bottichen mit Salzsäure unter

Einleiten von Dampf und gutem Rühren behandelt (SCHEUER, *Z. angew. Ch.* 5, 246 [1892]). Es bleibt relativ wenig ungelöst, und aus der klar abgezogenen Flüssigkeit scheidet sich die Borsäure aus.

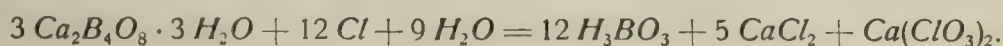
Bei Pandemit oder Colemanit als Ausgangsmaterial kann die Salzsäure auch durch schwefelige Säure ersetzt werden (Chemische Fabrik BETTENHAUSEN, MARQUART & SCHULZ, *D. R. P.* 72012). Man leitet das Gas in den mit Wasser zu einem Brei angerührten, mehlfein gemahlenen Colemanit, bis alle Borsäure frei geworden ist, und laugt diese dann aus. Der Prozeß vollzieht sich also auf kaltem Wege und gestattet die vorteilhafte Verwertung auch minderwertiger Materialien. Die AMERICAN BORAX CO. in Daggeth führt ihn in großartigstem Maßstabe durch. Die nötige schwefelige Säure erzeugt sie durch Verbrennen von Schwefel in eigenartig konstruierten Verbrennungskammern. Die Lösungen dunstet sie in großen flachen Holzbottichen an der Sonne ein, bis die Borsäure auskrystallisiert (J. WINKLER, *Z. angew. Ch.* 19, I, 926 [1906]). Die schwefelige Säure hat vor der Salzsäure den Vorteil, daß sie selektiv wirkt. Sie greift zuerst die Borate an, bevor sie beigemengte Mineralien löst, so daß die resultierende Borsäure relativ rein ist. Die Verwertung der schwefeligen Säure zum Aufschließen der Borate ist vorteilhafter, als wenn man sie zur Fabrikation von Schwefelsäure verwenden würde. Die Verarbeitung der Borsäure auf Borax ist ferner bequemer als seine direkte Erzeugung aus Bormineralien.

In Deutschland wird zumeist chilenischer Borkalk verarbeitet und zum Aufschluß desselben Schwefelsäure verwendet. Das Verfahren hat gegenüber dem mit Salzsäure den Vorteil, daß das Calcium und ein großer Teil Schwefelsäure als schwerlöslicher Gips abgeschieden werden. Das Natriumsulfat läßt sich leicht von den ersten Rohsäurekrystallen durch systematisches Decken mit reineren Borsäurelaugen auf Nutschen entfernen. Aus den Mutterlaugen, die des öfteren zu neuen Aufschlüssen benutzt werden und infolgedessen an Sulfaten stark angereichert sind, wird das Natriumsulfat durch systematisches Eindampfen in Vakuumverdampfern, wobei es sich zum großen Teile schon als wasserfreies Salz abscheidet, und fraktioniertes Auskrystallisieren von der Borsäure getrennt.

Die Rohborsäure wird nochmals heiß umgelöst, die Lösung mit Permanganat oder Chlorkalk eisenfrei gemacht, mit Tierkohle entfärbt und zur Krystallisation in mit Bleiblech ausgeschlagene Holzkasten abgelassen.

Die so erhaltenen Krystalle sind nach kurzem Waschen am besten auf Zentrifugen sulfatfrei und technisch reine Ware.

Mehrere andere technische Verfahren müssen noch erwähnt werden, weil sie vor den beschriebenen gewisse Vorzüge haben und unter Umständen billiger sind. So benutzen BIGOT und SCHREIBER (*D. R. P.* 65104; *E. P.* 19382 [1891]) das sehr billige Natriumbisulfat zum Aufschließen des Borkalks. Man trägt 500 kg feingemahlenes Mineral in eine 15° Bé. starke, kochende Lösung von 850 kg rohem Natriumbisulfat unter Rühren ein. Die Umsetzung ist schon in einer Stunde erfolgt. Die filtrierte Lösung gibt beim Eindampfen etc. 450 kg rohe Borsäure, die Lauge ein sehr reines Natriumsulfat als Abfallprodukt. C. C. MOORE (*D. R. P.* 118073) zersetzt das in Wasser suspendierte Borat (275 kg auf 1 cbm) bei 60–80° durch Einleiten von Chlor. Das Filtrat liefert beim Abkühlen auf 15–20° Borsäure. Die Lauge wird nochmals mit Borkalk versetzt und chloriert und nach Gewinnung der Borsäure schließlich in üblicher Weise auf Chlorate verarbeitet. Der Prozeß verläuft nach folgender Gleichung:



Aus Staßfurtit stellt man Borsäure am besten nicht durch Zerlegung mit Salzsäure, sondern nur mit Schwefelsäure her. Sie erhält dann eine bessere Farbe, und aus der Lauge ist leicht Bittersalz zu gewinnen. Die Ausbeute beträgt 82 bis 83 T. aus 100 T. Mineral.

Aus Borax macht man die Säure frei, indem man ihn mit 4 T. kochendem Wasser löst und $\frac{1}{3}$ T. konz. Schwefelsäure oder eine entsprechende Menge Salzsäure zusetzt.

Viele andere Verfahren, die zur Gewinnung von Borsäure dienen, sind ohne Wert (*D. R. P.* 71310, 94050, 110421, 136181, 145187).

Die rohe Borsäure wird durch Umkrystallisieren in raffinierte übergeführt. Man löst sie zu diesem Zweck mit direktem Dampf in großen ausgebleiten Holzbottichen auf 6–8° *Bé.* (heiß gemessen) und erwärmt die Lösung mit frisch geglühter gepulverter Tierkohle bis zur Farblosigkeit. Dann läßt man klären, zieht die Flüssigkeit ab und läßt auskrystallisieren. Die Lauge wird nochmals zum Auflösen neuer Säure benutzt. Die einmal umkrystallisierte „raffinierte“ Substanz ist für fast alle Zwecke genügend rein. Sie ist ca. 99% ig. Für medizinische Verwendung kann man sie nochmals aus reinem Wasser umkrystallisieren. Will man große Blätter erhalten, so darf die Lösung, heiß gemessen, nur 4–5° *Bé.* stark sein. Die zur Krystallisation dienenden Tongefäße müssen mit einer dicken Schicht eines schlechten Wärmeleiters umgeben und mit passenden Deckeln versehen sein, ferner auch vor Erschütterungen bewahrt werden. In ca. 8–14 Tagen ist dann die Krystallisation beendet. Zum Pulvern der Borsäure sind Schlagkreuzmühlen am zweckmäßigsten.

Borsäure bildet weiße, schwach perlgänzende, durchscheinende, biegsame sechsseitige Blättchen, welche sich fettig anfühlen. Es ist unentschieden, ob das Krystallsystem triklin oder monoklin ist. *Schmelzp.* 184–186°. *D*⁰ 1,5463; *D*¹⁴ 1,5128. Spez. Wärme 0,3535. Die Löslichkeit in Wasser wächst stark mit steigender Temperatur. 1 l Wasser löst bei

0°	12°	20°	40°	62°	80°	102°
19,47	29,20	39,92	69,91	114,16	168,15	291,16

T. Borsäure (*DITTE, C. r.* 85, 1069 [1877]). Doch sind diese Zahlen zweifellos zu niedrig. Borsäure ist in Salzsäure und anderen Mineralsäuren weniger löslich als in Wasser. Oft wird fälschlich das Gegenteil behauptet. In Salzlösungen (*KCl*, *KNO*₃, *NaNO*₃, *K*₂*SO*₄, *Na*₂*SO*₄) erhöht sich die Löslichkeit. 100 T. Glycerin nehmen bei 0° ca. 20 T., bei 50° ca. 44 T., bei 100° ca. 73 T. Borsäure auf. Auch in vielen anderen organischen Solventien wie Äther, ätherischen Ölen, verdünntem Aceton ist sie löslich. Sie ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Die Flüchtigkeit ist in alkoholischer und methylalkoholischer Lösung erheblich größer als in wässriger, weil die Säure hierbei zum Teil in Form von Estern übergeht. Wichtig für die Analyse ist die grüne Färbung, die sie der Flamme erteilt. Sie und ihre Salze färben besonders auf Zusatz von Salzsäure Curcumapapier rotbraun. Borsäure ist eine sehr schwache Säure. Die wässrige Lösung reagiert nur schwach auf Lackmus. Trotzdem sie eine schwächere Säure als Schwefelwasserstoff und Kohlensäure ist, vermag sie in konz. heißer Lösung manche Sulfide zu lösen und die Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle zu zerlegen, da die größere Flüchtigkeit dieser an sich stärkeren Säure ihre Austreibung begünstigt.

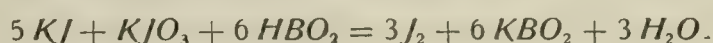
Unter 50° verliert Borsäure kein Wasser, beträchtlich schon bei 70°; bei ca. 150° entsteht Metaborsäure *HBO*₂, bei andauerndem Erhitzen auf 140° oder auf 160° im trockenen Luftstrom Pyro(Tetra)borsäure, bei stärkstem Glühen Borsäure-

anhydrid B_2O_3 . Die Fähigkeit, kondensierte Säuren, welche als Di-, Tri- und Tetra-borsäure unterschieden werden, zu bilden, ist in hohem Grade für die Verbindung charakteristisch, ebenso die Neigung, sich mit fremden Molekülen zu komplexen Verbindungen zu vereinigen, wie mit Phosphor-, Arsen-, Wolfram-, Molybdän- und Vanadinsäure, ferner mit Essig-, Citronen-, Wein- und Salicylsäure.

Borsäure hat schwache desinfizierende Kraft, ohne merklich ätzende Eigenschaften zu besitzen. Ihre Fähigkeit, die Vermehrung der Spaltpilze und ihrer giftigen Stoffwechselprodukte zu unterdrücken, ist aber sehr beträchtlich. Der tierische Organismus vermag sie nicht zu assimilieren (H. JAY, *C. r.* **121**, 896 [1895]); doch schädigt länger fortgesetzter Genuß der Säure wie ihres Natriumsalzes im allgemeinen die Gesundheit nicht (O. LIEBREICH, *Z. öff. Ch.* **5**, 492 [1899]; Vierteljahrschr. f. ges. Med. und öffentl. Sanitätsw. **19**, 83 [1900]). Diese Tatsache ist aber nicht unwidersprochen geblieben.

Analyse: Borsäure kann nicht mit Phenolphthalein durch starke Basen titriert werden, da die Acidität dieses Indikators erheblich im Vergleich zu der der Borsäure ist, so daß kein scharfer Umschlag eintritt. Dagegen wird die Titration möglich, wenn ein großer Überschuß von Glycerin, Mannit oder anderen mehrwertigen Alkoholen zugesetzt wird, da hierbei stärkere komplexe Säuren entstehen (M. HÖNIG und G. SPITZ, *Z. angew. Ch.* **9**, 549 [1896]).

Man wägt 0,5–1 g Borsäure genau ab, löst sie in ca. 50 ccm ausgekochtem Wasser, setzt 50 ccm neutrales Glycerin und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit kohlensäurefreier Natronlauge oder mit Barytwasser bis zur Rotfärbung. Dann setzt man noch 10 ccm Glycerin hinzu, titriert wieder auf Rot und wiederholt die Prozedur, bis auf erneuten Zusatz von Glycerin die Farbe nicht mehr schwindet. 1 Mol. H_3BO_3 entspricht 1 Mol. $NaOH$. Eine jodometrische Titrationsmethode schlägt L. C. JONES vor (*Z. anorg. Ch.* **21**, 169 [1899], cf. A. STOCK, *C. r.* **130**, 516 [1900]):



Sie verläuft bei Gegenwart von Mannit quantitativ

Raffinierte Säure soll nur geringe Mengen von Sulfaten, Chloriden, unlöslichen Bestandteilen und nur Spuren von Eisenoxyd enthalten. Man überzeugt sich von der Reinheit, indem man 5 g in heißem Wasser löst, filtriert und den unlöslichen Rückstand bestimmt. Das Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert und zur Hälfte mit Silbernitrat auf Chlor, zur anderen Hälfte mit Bariumnitrat auf Schwefelsäure geprüft. Der Eisengehalt wird kolorimetrisch ermittelt. Die raffinierte Säure ist jetzt mindestens 99% ig.

Die Rohborsäure enthält 10–20% Verunreinigungen (Wasser, Schwefel- und Kieselsäure, Sulfate von Ammon, Magnesium, Calcium, Natrium, Kalium, Aluminium, Salmiak etc.). Da diese mit Ausnahme von Schwefelsäure und etwas Salmiak in absolutem Alkohol unlöslich sind, so pflegt man häufig das hygroskopische Wasser und den in Alkohol unlöslichen Rückstand zu bestimmen. (S. Lunge-Berl, 1910, II, 89.)

Anwendung. Ein großer Teil der technischen Borsäure dient zur Herstellung von Borax und weiterhin anderer borsaurer Salze. Die Hauptmenge wird von den Emaillierwerken verbraucht. Weitere Mengen dienen zum Konservieren von Nahrungsmitteln, Fleisch, Seefischen etc., in Amerika z. B. ca. 1000 t pro Jahr. In Deutschland ist diese Verwendungsart untersagt. In der Medizin wird die Verbindung als Streupulver für Wundflächen, für Verbandstoffe, gegen übermäßige Schweißabsonderung benutzt, in der Kerzenindustrie zum Steifen der Dochte, in der Farbenindustrie zur Herstellung von GUIGNETS Grün und den Borultramارين (J. HOFFMANN, *Ch. Ztg.* **34**, 821 [1910]), in der Gerberei zum Vorbereiten der Häute.

Mit Hilfe von Borsäure werden zahlreiche Therapeutica hergestellt. In der organischen Chemie benutzt man Borsäure als Kondensationsmittel, z. B. zur Darstellung von Acrolein (s. d.), von Oxyanthrachinonen (*Bayer, D. R. P.* 74562, 164727), Oxynaphthacenchinon (CH. DEICHLER und CHR. WEIZMANN, *B.* 36, 547 [1903]). Darstellung von Borsäureäthern s. G. COHN, *Ph. Zentralh.* 52, 479 [1911].

Metaborsäure $OB(OH)$ entsteht, wenn man Borsäure bei 100° trocknet oder Orthoborsäure mit Wasserdämpfen bei 150° verflüchtigt. Sie ist auch über 100° noch beständig, verwandelt sich aber bei 200° in eine flüssig-viscose Masse. Mit Wasser geht sie sofort in gewöhnliche Borsäure über.

Borsäureanhydrid, Bortrioxyd, B_2O_3 , entsteht beim Glühen von Borsäure. Es ist eine sehr spröde, glasartige, hygroskopische Masse, die bei ca. 1300° schmilzt und nach dem Erkalten zahlreiche Risse zeigt, längs deren eine selbst bei Tageslicht bemerkbare lebhafte Lichtentwicklung zu beobachten ist (DUMAS, *A. ch.* 32, 335 [1826]). Gießt man die geschmolzene Substanz auf eine kalte Metallplatte, so erhält man eine glasartige Platte, die auf der Unterseite stark gehärtet ist und sich gegen polarisiertes Licht wie Glas verhält. Das Anhydrid erhöht den Brechungsindex von Alkalisilicatgläsern bis zu einem Maximum, erniedrigt ihn dann aber bei weiterem Zusatz. Es färbt die Bunsenflamme grün.

Das Oxyd ist sehr feuerbeständig. Es verdampft erst bei ca. 1500° , leitet die Elektrizität nicht und löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung. Eine Mischung von 100 T. Anhydrid und 150 T. Wasser gerät ins Sieden. In der Glühhitze treibt es flüchtige Säuren aus, Kohlensäure und Salpetersäure völlig, Schwefelsäure unvollkommen. In neuerer Zeit ist es zum Aufschließen der Silicate empfohlen worden. Es reagiert mit sehr vielen Metalloxyden, mit denen es z. B. sehr charakteristisch gefärbte Gläser bildet (W. GUERTLER, *Z. anorg. Ch.* 40, 225, 337 [1904]). Durch Kohle wird es selbst bei Weißglut nicht reduziert, Stickstoff, Wasserstoff, Chlor und Brom geben entsprechende Borverbindungen; Kalium, Natrium, Magnesium und Aluminium reduzieren es, letzteres unter Feuererscheinung.

Borax, Natriumtetraborat, $Na_2B_4O_7$, enthält 10 oder 5 Mol. Krystallwasser. Die erste Form, der gewöhnliche oder prismatische Borax, krystallisiert aus Lösungen von $20-22^{\circ}$ Bé., die man auf 27° abkühlen läßt. Die zweite, der oktaedrische Borax, auch Juwelierborax genannt, krystallisiert aus Lösungen der ersten Form von 30° Bé. zwischen $79-56^{\circ}$.

Vorkommen und Reinigung. Borax findet sich natürlich in Tibet, wo er Tinkal genannt wird, und in Kalifornien. Über die Art seiner Gewinnung in Tibet ist wenig bekannt. Er kam in kleinen sechseitigen mehr oder weniger abgeplatteten Krystallen in den Handel, die bisweilen farblos, meist aber gelblich und grünlich gefärbt und mit einer erdig-fettigen Substanz, die seifenähnlich roch, überzogen waren. An Verunreinigungen enthielt er außer etwas Kochsalz Natrium- und Calciumsulfat, häufig bis 20% unlösliche Bestandteile. Er wurde zumeist in Holland und Frankreich raffiniert. Jetzt hat er keine nennenswerte Handelsbedeutung mehr. Wichtiger ist das Vorkommen von Borax in Kalifornien und im westlichen Nevada. Etwa 400 Meilen von San Francisco entfernt befindet sich der kalifornische Boraxsee (Clear-Lake) in öder Gegend, 1874 von A. ROBOTTON besucht und näher beschrieben. In der Mitte des Sees liegt eine ca. 8 km lange Sandbank, deren Rand aus Soda besteht, während ihr größerer Teil (1000 ha) mit rohem Borax von 8–60 cm Mächtigkeit bedeckt ist. Dieser erneuert sich an der Oberfläche etwa alle 3 Jahre. Die Efflorescenzen werden in Zwischenräumen von 3–4 Jahren in große Haufen zusammengelegt

und in nahe Fabriken abgefahren. Man laugt sie mit heißem Wasser aus und läßt sie krystallisieren. Je nach der Temperatur erhält man oktaedrischen oder prismatischen Borax als ersten Anschuß. Das Wasser des Sees liefert ferner aus 130 *kg* ca. 1 *kg* krystallisierten Borax. Der Rohborax enthält etwa 1,4 % unlösliche Substanzen, 1,2 % Natriumphosphat und Spuren von Natriumsulfat und Kochsalz.

Zur Raffinierung des Tinkals übergießt man ihn mit Kalkmilch, welche etwa 1 % Kalkhydrat vom Gewicht des Rohprodukts enthält, mischt gut durch, löst in siedendem Wasser und läßt die Flüssigkeit sich klären. Die fettigen Substanzen werden hierdurch in unlösliche Kalkseife übergeführt. Die klare Lösung wird abgezogen und mit ca. 2 % Calciumchloridlauge vermischt, um durch den entstehenden Niederschlag von Calciumborat die letzten Reste der Kalkseife niederzuschlagen. Dann dampft man auf 18–20° *Bé.* ab und läßt in mit Blei ausgekleideten Krystallisationsgefäßen recht langsam erkalten (SCHEUER, *Z. angew. Ch.* 5, 247 [1892]). Bei kalifornischem Borax ist die Reinigung mit Kalk nicht nötig. Er wird in üblicher Weise umkrystallisiert (s. u.).

Die Gewinnung von reinem Borax aus natürlichem ist relativ sehr geringfügig gegenüber der aus Bormineralien. Auch ein großer Teil der aus diesen gewonnenen Borsäure wird auf Borax verarbeitet.

Darstellung aus Borsäure. Bis Ende der Siebzigerjahre wurde Borax in Europa ausschließlich aus der Säure erhalten. Noch 1892 betrug die Menge der auf diesem Wege erhaltenen Ware mehr als die nach allen anderen Verfahren zusammengenommen. Die Fabrikation ist die denkbar einfachste. Man löst in einem mit Bleiblech ausgekleideten Holzbottich 1300 *kg* Krystallsoda in 1500 *kg* Wasser durch Einleiten von Dampf auf und trägt etwa 1200 *kg* Rohborsäure in Portionen von ca. 5 *kg* ein. Der Lösungsbottich ist geschlossen und am Deckel mit einem Ableitungsrohr versehen. Diese Einrichtung gestattet, eine kleine Menge Ammoniumcarbonatdämpfe abzuleiten, um sie in verdünnter Schwefelsäure aufzufangen. Man erhält eine Lösung von 21–22° *Bé.* Nötigenfalls muß sie durch Zusatz von Wasser oder von Rohborax auf diese Stärke gebracht werden. Nach dem Klären, das 12 Stunden dauert, läßt man die Lösung in flache, mit Blei ausgekleidete offene Holzkästen fließen, in denen die Krystallisation nach 2–3 Tagen beendet ist. Die Temperatur der Lauge soll dann noch 27–28° betragen. Die Mutterlauge kann mehrmals zum Auflösen neuer Ausgangsmaterialien benutzt werden. Ihre wesentlichste Verunreinigung ist Glaubersalz. Der Gehalt an diesem kann ziemlich hoch gehen, da es bei 33° das Maximum der Löslichkeit hat, also bei einer Temperatur, bei der die Krystallisation des Borax nahezu vollendet ist. Hat sich die Lauge genügend mit dem Natriumsulfat angereichert, so läßt man es durch Abkühlen auskrystallisieren. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen noch eine Portion unreinen Borax, der zu dem erwähnten Korrigieren benutzt wird, und schließlich unreines Glaubersalz, das in Glasfabriken Verwendung findet.

Zum Raffinieren des Rohborax dienen möglichst große, 8–10 *cbm* fassende Gefäße aus Eisen. Sie sind mit Holzwand umkleidet. Der Zwischenraum ist mit schlechten Wärmeleitern (Asche, Heu, Sägemehl) gut ausgefüllt, um unregelmäßige Abkühlung zu hindern. Zum Lösen nimmt man so viel reines Wasser, daß die kochende Flüssigkeit 30° *Bé.* stark ist. Konzentrierter darf sie nicht sein, da sich sonst oktaedrischer Borax abscheidet. Die Bottiche werden möglichst ganz gefüllt und schnell bedeckt. Nach 10–14 Tagen, je nach Jahreszeit und Witterung, ist die Temperatur auf 33° gesunken. Jetzt wird die Flüssigkeit abgelassen, um das

Auskrystallisieren von Glaubersalz zu vermeiden. Die abgeschiedenen Krystallkrusten sind bis 20 *cm* dick. Sie werden abgebraust oder mit einem Schwamm gewaschen, losgebrochen und bei 30° getrocknet, was ca. 24 Stunden dauert. Von dem auf der Unterseite anhaftenden Schmutz und Gries werden sie mechanisch gereinigt.

Am schönsten und am leichtesten krystallisiert Borax, wenn man ihm ca. 5% Krystalsoda zusetzt. Fehlt Soda, so entstehen schwer krystallisierbare Laugen. Ein größerer Überschuß von Soda ist zu vermeiden, da man sonst Natriummetaborat $\text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ erhält. Die Konzentration darf 28° *Bé.* bis höchstens 30° nicht übersteigen, anderenfalls oktaedrischer auskrystallisiert, und schließlich muß man berücksichtigen, daß man handelsübliche Krystalle nur bei sehr langsamer Abkühlung der Lösung gewinnt.

Mit der aus Boronatrocalcit, Colemanit und Staßfurtit hergestellten Borsäure gelingt es ohne Schwierigkeit, direkt raffinierten Borax herzustellen. Die toskanische Säure wird dagegen zweckmäßig erst auf Rohborax verarbeitet, der dann unter Zusatz von Soda umkrystallisiert wird.

Pulverisierten Borax erhält man aus den Abfällen des Krystallborax, die man fein mahlt, oder durch gestörte Krystallisation. Schmilzt man 62 T. Borsäure mit 71 T. Krystalsoda oder mit 27 T. calcinierter Soda und 44 T. Wasser zusammen, so erhält man eine Boraxlösung, die bei weiterem Erhitzen in trockenes Boraxmehl übergeht, das natürlich alle Verunreinigungen der Borsäure und der Soda enthält.

Andere Verfahren, aus Borsäure Borax herzustellen, sind bedeutungslos geblieben. So schmilzt man in Frankreich trocknes Natriumsulfat mit Borsäure zusammen und gewinnt neben Borax wasserfreie Schwefelsäure, oder man schmilzt Borsäure mit Kochsalz unter Zuführung von überhitztem Dampf und erhält so Salzsäure als Nebenprodukt.

Borax aus Boronatrocalcit („Borkalk“), (F. WITTING, *Z. angew. Ch.* **1**, 483 [1888]). Das in Kugelmühlen feinst gemahlene Mineral wird durch Waschen mit Wasser von Chloriden befreit. Dann werden 1500 *kg* mit 6000 *l* Wasser in einem großen Kessel, der ein starkes Rührwerk enthält, mit direktem Dampf erhitzt. Man fügt allmählich 800 *kg* Natriumbicarbonat und 200 *kg* Soda hinzu und kocht 3 Stunden lang. Beim Zusetzen des Natriumcarbonats tritt häufig starkes Aufwallen ein, das man durch Abstellen des Dampfes und Zusatz von kaltem Wasser bekämpfen muß. Der Brei wird dann durch Filterpressen gejagt. Die abfließende Lauge, welche 30–35° *Bé.* hat, läuft direkt in die Krystallisiergefäße. In 3–4 Tagen ist der Borax an den Wänden in Krusten, am Boden als Gries mit ca. 50% Reingehalt auskrystallisiert. Die Beimengungen bestehen aus Natriumsulfat und Kochsalz. Zweckmäßig ist es, die Krystallisation zu stören, um den Rohborax möglichst frei von Glaubersalz zu erhalten. Die Mutterlauge kann noch mehrmals zu Kochungen verwandt werden. Wenn sie zu konzentriert wird, dampft man sie ein und gewinnt noch eine weitere Menge Rohborax. Die Rückstände werden direkt in den Pressen, die mit Auslagevorrichtung versehen sind, ausgelaugt, oder die Kuchen werden herausgenommen und mit heißem Wasser gründlich extrahiert. Die Filtrate werden eingedampft.

Die Raffination dieses Rohborax geht in der oben beschriebenen Weise vor sich. Nur setzt man der Lösung unterchlorigsaures Natrium, erhalten durch Digerieren von Chlorkalk mit Sodalösung, so lange zu, bis sie wasserhell geworden ist und

mit Ferrocyankalium keine Farbreaktion mehr gibt. Durch diese Operation werden Spuren organischer Substanzen und Eisen beseitigt. Die hier abfallende „Feinlauge“ kann mehrmals benutzt werden, muß aber später in dem Maße, wie sie sich mit Glaubersalz anreichert, höher angestellt werden.

Die Aufarbeitung der Kochlaugen bildet die Hauptschwierigkeit der ganzen Fabrikation. Sie können nicht zu oft benutzt werden. Man dampft sie in großen Pfannen ein. Im Winter läßt man im Freien das Glaubersalz auskrystallisieren. Im Sommer kann seine Krystallisation trotz starken Eindampfens häufig nicht erzwungen werden. Das Natriumsulfat enthält nun den größten Teil des noch in den Laugen vorhanden gewesenen Borax. Man schmilzt es durch gelindes Erwärmen in seinem Krystallwasser und zieht die Flüssigkeit von dem ungelösten Borax ab. Letzterer wandert sofort in die Feinkrystallisation.

Die Ausbeute hängt in hohem Maße von rationellen Einrichtungen ab, da kleine Fehler bei den verschiedenen Operationen große Verluste zur Folge haben. Vollkommene Apparate zum Transport der Laugen, genügende Auslaugung und Aufarbeitung der Rückstände sind die Hauptsache, ferner sorgfältigste Überwachung der Krystallisation.

Darstellung aus Colemanit und Pandermit. Besonders ersterer dient in sehr großer Menge zur Fabrikation von Borax (cf. Ch. G. YALE, *Ch. Ztg.* 43, 29 [1905]). In den Raffinerien der PACIFIC COAST BORAX CO. in Bayonne wird das rohe, grob zerkleinerte Mineral fein gemahlen, in einen mit Wasser gefüllten, 100 f fassenden Tank geschüttet und nach Zusatz einer entsprechenden Menge Soda bis zur völligen Zersetzung gekocht. Die Flüssigkeit wird in Absetzbottiche abgezogen. Während die klare Lösung in die Krystallisiergefäße läuft, werden die Schlamm-massen nach dem Zentrifugieren unter großem Druck durch eine Filterpresse getrieben. Die Preßkuchen werden fortgeworfen. Die Krystallisierbottiche bestehen aus Eisenblech. Sie sind 20 Fuß lang und je 6 Fuß breit und tief. Derartige Gefäße sind den sonst üblichen, mit Blei ausgeschlagenen Holzbottichen vorzuziehen. Denn die Bleiwandung wird häufig undicht. Leckage und fortwährende Lötarbeit sind die Folge. Quer über die Bottiche sind 2-zöllige Eisenrohre gelegt, von denen 0,25 Zoll starke Drähte herabhängen. An diesen, an den Seiten und am Boden der Gefäße krystallisiert der Borax aus. Er wird durch Brechwalzen zerkleinert und durch Sieben in 3 Größen sortiert: 1. refined crystals, raffinierte Krystalle; 2. refined screenings, raffinierte, ausgesiebte Krystalle; 3. Granulated Borax, granulierter Borax. Die letzte Qualität wird in einem schräg stehenden Drehzylinder mit heißer Luft getrocknet und in einem Zyklonpulverisator gemahlen. Der an den Drähten ausgeschiedene Borax ist rein, während die an den Seiten und auf dem Boden der Gefäße ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisieren auf Handelsreinheit gebracht werden müssen.

THE BORAX COMPANY LTD. in London (*E. P.* 2516 [1890]) beschreibt ein komplizierteres Verfahren. Sie wäscht das Calciumborat mit Sodalösung, um alles etwa vorhandene Calciumsulfat zu Calciumcarbonat und Natriumsulfat umzusetzen. Letzteres wird fortgewaschen. Dann wird das Gemisch in luftdicht verschlossenen metallischen Behältern mit der zur Bildung von Natriumborat nötigen Menge Soda unter hohem Druck mit Wasserdampf behandelt. Es entsteht basisches Natriumborat. Das Boratgemisch (*D* 60° *Bé.*) wird darauf mit der zur Erzeugung von Borax erforderlichen Menge Borsäure versetzt und gekocht. Es zerfällt dann leicht in Calciumcarbonat und Borax etc.

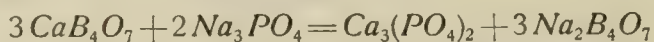
In großen Betrieben wird in Deutschland¹ wie folgt verfahren.

Der Aufschluß des Boronatrocalcits, des meist gebrauchten Ausgangsmaterials, erfolgt durch Kochen unter Druck mit einer etwa 45 % des erforderlichen Natriums als Bicarbonat enthaltenden Sodalösung. Hierbei erhält man einen ziemlich dichten krystallinischen und deshalb gut filtrierbaren Calciumcarbonatschlamm, der sich leicht in der Filtrierpresse auswaschen läßt. Das Filtrat enthält etwa 35–37 % Borax und wird unter Zugabe von Borsäure auf ein stets gleichbleibendes Verhältnis von Natrium zu Bor eingestellt, mit Natriumhypochloritlösung entfärbt und eisenfrei gemacht.

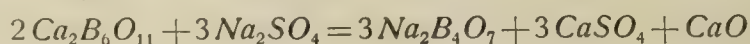
Aus diesen Rohlaugen erhält man nach einem in der Technik jetzt sehr viel angewandten Verfahren, der Krystallisation in Bewegung, fast chemisch reine Boraxkrystalle. Das Prinzip dieser Arbeitsweise beruht im wesentlichen darauf, die Krystallisationslauge in einer für jeden Stoff zu bestimmenden Konzentration, nur wenige Grade über den Krystallisationspunkt erwärmt, durch feststehende oder in Schaukelbewegung versetzte Pfannen zu leiten, in denen dann der größte Teil des reinen gelösten Stoffes auskrystallisiert, während die verunreinigenden fremden Salze mit der abfließenden Lauge abgeführt werden.

Im vorliegenden Falle wird die starke Rohlauge mit Laugen, die den Prozeß schon durchlaufen haben, auf die durch Erfahrung ermittelte günstige Verdünnung eingestellt und durch etwa 12–15 m lange, 1,5 m breite und 30 cm hohe flache Pfannen geleitet, in welchen nach mehreren Tagen eine zusammenhängende, durchschnittlich 20 cm starke, von dicht nebeneinander gewachsenen Krystallen gebildete Schicht gewonnen wird. Diese wird nach dem Abziehen der überstehenden Lauge mit Schwämmen abgetrocknet, herausgeschlagen und nach dem vollständigen Abtrocknen geeignet weiter zerkleinert. Die Krystalle sind fast chemisch rein. Die abfließenden Laugen werden, sobald sie mit fremden Salzen zu stark angereichert sind, systematisch ausgeschaltet und geben, in geeigneten Kaltrührern weiterbehandelt, Boraxgries, der auf Nutschen gedeckt, mit Zentrifugen abgeschleudert, schließlich getrocknet wird und ebenfalls eine sehr reine Ware liefert. Die Endlaugen werden im Vakuum eingeengt, mit Borsäurezusatz eingestellt, kaltgerührt und geben einen Gries, der durch erneutes Umlösen der Fabrikation wieder zugeführt wird.

Andere Verfahren zum Aufschließen der Bormineralien, besonders der Calciumborate sind vorgeschlagen worden, dürften aber nicht zur Ausführung gelangt sein. So behandeln RICKMANN & RAPPE, Kalk b. Köln (*D. R. P.* 96196), Borkalk enthaltende Mineralien mit Kieselfluorwasserstoffsäure oder Kieselfluornatrium. Es entstehen Borsäure, Fluorcalcium und Kieselsäure. Liegt gleichzeitig, wie im Boronatrocalcit, noch borsaures Natrium vor, so liefert auch dieses Borsäure, vorausgesetzt, daß genügend Kieselfluorwasserstoff da ist. Anderenfalls verbindet sich die aus dem Calciumborat frei gewordene Borsäure mit dem vorhandenen borsauen Natrium zu mehrfach borsauem Natrium, aus dem man durch Sodazusatz schließlich Borax erhält. Alle diese Umsetzungen sollen quantitativ vor sich gehen. Ferner gewinnt man Borax, wenn man feingepulverten Pandemit (oder Boronatrocalcit) mit phosphorsaurem Natrium mit oder ohne Sodazusatz kocht:



(RICKMANN & RAPPE, *D. R. P.* 98759). Oder man röstet das Erz mit Natriumsulfat zusammen und laugt dann den Borax aus:



Über die Herstellung in Amerika vgl. M. DUPONT (*J. Engin. Chem.* 2, 500 [1910] sowie *Ch. Ztrbl.* 1911, I, 1385).

(G. E. BAILEY und A. STEVENSON, Los Angeles, *D. R. P.* 223025). Vgl. auch die Patente 80185, 83084, 94050, 95642, 145187.

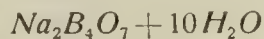
Wenn man aus den Calciumboraten erst Borsäure herstellt und dann aus dieser den Borax, so ist dessen Gewinnung naturgemäß sehr einfach. Man erhält sofort eine blanke Lauge und hat keine voluminösen Schlamm Massen abzupressen und auszulaugen. Dennoch ist es im allgemeinen zweckmäßiger, die Bormineralien direkt auf Natriumsalz zu verarbeiten, weil die Apparatur bei Verwendung von Säuren stärker abgenutzt wird und weil die Flüchtigkeit der Borsäure unvermeidliche Verluste nach sich zieht. Diese Mängel sind so groß, daß der Mehrverbrauch an Soda, den die direkte Boraxerzeugung beansprucht, ihnen gegenüber nicht ins Gewicht fällt.

Oktaedrischer Borax, enthaltend 5 *Mol.* Krystallwasser, wird auf folgende Weise hergestellt: Man löst den prismatischen Borax in siedendem Wasser, bis die Lösung, heiß gemessen, 30° *Bé.* (*D* 1,260) zeigt. Diese setzt man einer sehr langsamen und regelmäßigen Abkühlung aus. Bei 79° beginnt die Krystallisation des oktaedrischen Borax. Sobald die Temperatur 56° erreicht hat, muß man die Mutterlauge entfernen, weil bei weiterer Abkühlung die prismatische Form anschießt.

Der Rohborax enthält oft bis zu 38% Verunreinigungen (Kochsalz, Natriumsulfat, Calciumsulfat, unlösliche Bestandteile, hygroskopisches Wasser). Zur Bestimmung des Krystallwassers wird ca. 1 g im Platintiegel anfangs schwach, später stärker und schließlich bis zum gelinden Glühen erhitzt. Das Na_2O wird zweckmäßig nach dem Verfahren HÖNIG und SPITZ (*Z. angew. Ch.* 9, 549 [1896]) bestimmt.

Man löst ca. 30 g Salz mit ausgekochtem Wasser zu 1 l. In 50 *ccm* der klaren Lösung titriert man mit $\frac{n}{2}$ -Säure mit Hilfe von Methylorange das Alkali. Zu dieser Lösung, welche nunmehr alle Borsäure in freiem Zustand enthält, fügt man einige Tropfen Phenolphthaleinlösung und 50 *ccm* Glycerin und läßt $\frac{n}{2}$ -Natronlauge bis zur Rotfärbung zufließen. Man setzt nun so lange je 10 *ccm* Glycerin und $\frac{n}{2}$ -Lauge hinzu, bis erneuter Glycerinzusatz die Rotfärbung nicht mehr zum Verschwinden bringt. Jedes verbrauchte Kubikzentimeter $\frac{n}{2}$ -Lauge entspricht nach der Gleichung $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 0,0175 g B_2O_3 . Andere Methoden s. *Lunge-Berl* II, 91.

Der gewöhnliche oder prismatische Borax, Boraxdekahydrat,



bildet große, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems. Sie verwittern an trockener Luft nur oberflächlich, indem sie trübe werden. Bei 80° verlieren sie 8 *Mol.* Wasser, bei 100° langsam mehr, aber erst bei 200° das 9. *Mol.* vollständig. Bei stärkerer Hitze geht auch das letzte *Mol.* H_2O weg. *D*²⁰ 1,711; *D*¹⁷ 1,694. Spez. Wärme zwischen 19° und 50° 0,385. In Form des Dekahydrats lösen sich bei

5°	10°	30°	45°	50°	55°
1,3	1,6	3,9	8,1	10,5	14,2 g

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in 100 g Wasser.

Bei ca. 60° wandelt sich das Dekahydrat in das Pentahydrat um. Eine gesättigte Boraxlösung siedet bei 105°. Sie reagiert alkalisch. Die kalt gesättigte Lösung absorbiert so viel Kohlensäure, wie das in ihr enthaltene Natrium zur Bildung von Na_2CO_3 beansprucht. Beim Erhitzen entweicht aber die Kohlensäure wieder, indem Borax gelöst bleibt. Ebenso absorbiert die Lösung reichlich Schwefelwasserstoff. Chlor bildet unterchlorigsaures Natrium, Salzsäure zersetzt beim Eindampfen völlig zu Kochsalz und Borsäure.

Oktaedrischer Borax, Boraxpentahydrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert hexagonal-rhomboedrisch. *D* 1,815. Er ist oberhalb 60° bis ca. 150° stabil. Er ist härter als gewöhnlicher Borax und von glänzendem muschelartigem Bruch. In feuchter staubfreier Luft bleiben die Krystalle blank. Bei Anwesenheit von Staub

werden sie trübe, indem die ihnen anhaftende Lauge unter Bildung des Dekahydrats erstarrt. Bei 65° 70° 80° 90° 100° lösen sich
 22 24,4 31,4 40,8 52,3 T. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ als Pentahydrat in
 100 T. Wasser.

Wasserfreier Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, entsteht beim Erhitzen der wasserhaltigen Krystalle unter starkem Aufblähen als schwammige Masse. Wenn man die Temperatur bei der Herstellung sehr allmählich von 70–90° steigert, bis der Wassergehalt von 47 auf ca. 30% herabgesetzt ist, so vermeidet man das Schmelzen der Hydrate in ihrem Krystallwasser (CHEM. FABR. LANDSHOFF & MEYER, A.-G. und P. BRAND, Grünau, D. R. P. 241893). Die Temperatur von 350–400° reicht zum völligen Entwässern aus. Bei 878° schmilzt der Borax zu einem wasserhellen, spröden Glase (Boraxperle) zusammen, das viele Metalloxyde mit charakteristischen Färbungen zu lösen vermag (Anwendung in der qualitativen Analyse!). Bei weiterem Erhitzen verflüchtigt er sich annähernd proportional der Erhitzungsdauer und der Größe der Oberfläche. D^{20} 2,371. Spez. Wärme zwischen 16 und 98° 0,2382. Durch Wasseranziehung wird das Glas undurchsichtig. Es schmeckt zusammenziehend, etwas alkalisch.

Anwendung. Am wichtigsten ist gegenwärtig die Anwendung des Borax zur Herstellung emaillierter Gefäße für Hauswirtschaft und Industrie, u. zw. auch der billigsten Blechgeschirre für Küche und Laboratorium, ferner zu Glasuren in der Steingut- und Fayenceindustrie, in der Glas- und Porzellanfabrikation. Einigen Glas-sorten, die sich vermöge ihrer großen Resistenz gegen Temperaturwechsel für Lampenzylinder, Laboratoriumsgeräte etc. eignen, ist Borax zugesetzt, ferner dem Straß, vielen Farbgläsern, einigen optischen Gläsern. Ferner dient Borax wegen seiner Fähigkeit, Metalloxyde aufzulösen, zum Löten und Schweißen von Metallen („Juwelierborax“), auch von Gußstahl. Die sog. Schweißpulver enthalten 60–80% Borax neben Blutlaugensalz und Salmiak (cf. F. PICK, D. R. P. 125634). In der Gerberei dient er zur Vorbereitung der Häute, als Konservierungsmittel und besonders als Neutralisationsmittel in der Chromgerberei (Cl. BERGER, *Rev. g. Ch. p. et appl.* 16, 133 [1913]). Ferner wird er in der Zeugdruckerei an Stelle des Kuhkots verwandt und zum Fixieren von Tonerde und Eisenoxyd, zum Schälen der rohen Seide. Er ist ein wichtiger Bestandteil der zum Konservieren von Lebensmitteln dienenden „Konservesalze“. Kolossale Mengen werden in der feinen Wäscherei konsumiert („Kaiserborax“). Bei seiner alkalischen Beschaffenheit verhält sich Borax ähnlich der Seife und noch mehr dem Wasserglas; doch greift er weniger als letzteres die Stoffe und die Haut an. Er macht die Stoffe weich, was besonders beim Waschen von Wollwaren hervortritt. Die sog. Brillant- oder Glanzstärken, welche zur Herstellung von Glanz auf Wäsche dienen, bestehen im wesentlichen aus Reisstärke und Borax. Letzterer schmilzt unter dem Plätteisen in seinem Krystallwasser, zieht in die Fasern ein und erteilt ihnen Glanz und Steifheit.

Schließlich werden die meisten anderen Borate sowie Perborate mit Hilfe von Borax hergestellt.

Die sonstigen Natriumborate werden technisch nicht verwendet. Erwähnt sei Natriummetaborat, NaBO_2 , das durch Eindampfen berechneter Mengen Borax oder Borsäure mit Natronlauge entsteht und trikline Krystalle bildet, die sich mit alkalischer Reaktion in Wasser lösen, ferner das Salz $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$, d. i. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Man erhält es durch Glühen von 191 T. kryst. Borax mit 53 T. Soda. Die Verbindung löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser. Sie bildet mit 4 Mol. H_2O lange

Nadeln, die an der Luft rasch matt werden, mit $8H_2O$ sechsseitige, lange, trikline Krystalle. Sie schmelzen bei 75° in ihrem Krystallwasser, schwellen dann stärker auf als Borax und schmelzen schließlich zu einer dünnen Flüssigkeit. Natriumperborat, s. Perborate (S. 744).

Bariumborate. Bariummetaborat, $Ba(BO_2)_2 + 2H_2O$, dargestellt aus heißer Borsäurelösung und Barytwasser, bildet vierseitige Prismen. Durch Fällung von Bariumsalzen mit Boraxlösung erhält man Niederschläge wechselnder Zusammensetzung, schwer löslich in Wasser, leichter in Ammonsalzlösungen. Durch Verschmelzen von Borsäure mit Baryt entstehen sechsseitige Säulen der Verbindung $2BaO \cdot 3B_2O_3$. Auch BaB_4O_7 und andere Verbindungen sind nachgewiesen.

Bleiborate s. Bleiverbindungen.

Calciumborate. Das Metaborat $Ca(BO_2)_2$ entsteht aus Calciumchlorid mit Natriummetaboratlösung. Es krystallisiert in langen, feinen Nadeln oder flachen Prismen, schwer löslich in Wasser und Alkalichloridlösung, leicht in Ammonsalzlösung und warmen Mineralsäuren. Beim Kochen von Kalkhydrat und Calciumcarbonat mit Boraxlösung entstehen hydratisierte Pyroborate, deren Schmelze glasig erstarrt. Boraxlösung gibt mit Calciumnitrat das Tetraborat $CaB_4O_7 + H_2O$, mit Calciumchlorid je nach den Versuchsbedingungen verschieden zusammengesetzte Niederschläge. Durch Zusammenschmelzen von Borsäureanhydrid mit Kalk entstehen die Borate $CaO \cdot 2B_2O_3$, $CaO \cdot B_2O_3$, $2CaO \cdot B_2O_3$, die sich aus geschmolzenen Alkalichloriden umkrystallisieren und z. T. sehr rein darstellen lassen.

Kaliumborate. Kaliumtetraborat, $K_2B_4O_7$, ist in mehreren Hydraten bekannt. Mit $4H_2O$ bildet es monokline, sechsseitige Prismen, die beim Erhitzen unter Wasserabgabe anschwellen und schließlich zu einem klaren Glase schmelzen. Mit $5H_2O$ krystallisiert es hexagonal. Man stellt es dar, indem man eine heiße Pottaschelösung mit Borsäure übersättigt und dann mit Kalilauge alkalisch macht. Die Lösung bräunt Curcumapapier.

Kupferborate. Wenn man Boraxlösung mit Kupfersulfat fällt, so erhält man je nach den Arbeitsbedingungen sehr verschieden zusammengesetzte Niederschläge. CuB_2O_4 entsteht, wenn man Kupferoxyd mit dem zehnfachen der theoretischen Menge Borsäureanhydrid zusammenschmilzt. Nach kurzem Erhitzen tritt Schichtenbildung ein. Durch langsames Abkühlen oder Anwärmen der unteren Schicht ruft man Krystallisation hervor. Dann behandelt man sie mit Wasser, wobei reine Krystalle ungelöst bleiben (W. GUERTLER, *Z. anorg. Ch.* **40**, 253 [1904]). Blaue, doppelbrechende Nadeln von der Härte des Korunds, D 3,859. Bei vorsichtigem Schmelzen und Abschrecken erhält man ein tiefdunkelgrünes, durchscheinendes, sehr hartes Glas. Cupriborate finden als keramische Farbe Anwendung, weil sie starke Hitze vertragen. Durch Abänderung der Glühtemperatur kann der Farbton modifiziert werden.

Magnesiumborate. Sie finden sich in den Staßfurter Lagern in verschiedenen Formen. Orthoborat, $3MgO \cdot B_2O_3$, und Pyroborat, $2MgO \cdot B_2O_3$, sind pyrochemisch erhalten worden, das Metaborat auf nassem Wege. Letzteres, $MgO \cdot B_2O_3 + 8H_2O$, ein weißer, amorpher Niederschlag, entsteht, wenn man eine Magnesiumsalzlösung mit äquivalenter Menge Boraxlösung versetzt; man erhält $MgO \cdot 2B_2O_3 + 7H_2O$, wenn man heiße Borsäurelösung mit Magnesiumoxyd sättigt und die Flüssigkeit bei $60-70^\circ$ eindampft. Pinnoit, Kaliborit und Boracit sind natürliche Salze. Die letztgenannte, schon oben beschriebene Verbindung, kann durch Zusammenschmelzen von Borsäure, Magnesiumoxyd und -chlorid mit Koch-

salz künstlich erhalten werden. Die rhombischen Krystalle werden bei ca. 260° plötzlich regulär.

Manganborate. Sie sind in einheitlicher Form aus wässriger Lösung nicht zu erhalten. Manganometaborat, $Mn(BO_2)_2$, entsteht durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen der Komponenten in langen roten Nadeln vom *Schmelzpt.* 920°. Sie sind doppelbrechend und deutlich spaltbar. Manganotetraborat, MnB_4O_7 . Man trägt Mangancarbonat in geschmolzenes Borsäureanhydrid ein. Nachdem es sich unter Kohlensäureentwicklung gelöst hat, entstehen zwei Schichten. Die untere, klare, kaffeebraune Schicht entglast bei vorsichtigem Erhitzen unter Erglühen, verändert hierbei ihren Farbton ins Rötliche und zerfällt bei der Behandlung mit Wasser, indem die Krystalle vom Tetraborat ungelöst bleiben. Das sog. Manganoborat, das als Sikkativ dient, hat sehr wechselnde Zusammensetzung (H. ENDEMANN und J. PAISLAY, *Z. angew. Ch.* **16**, 175 [1903]). Zu einem einheitlichen Produkt soll man gelangen, wenn man Manganchlorür mit einer $2 Na_2O \cdot B_2O_3$ entsprechenden, aus Borax und Natronlauge hergestellten Lösung fällt, den Niederschlag mit wenig Wasser wäscht und, nachdem man die in Lösung gegangenen Mengen von Mangan und Borsäure ermittelt hat, das nahezu trockene basische Salz mit der berechneten Menge Borsäure und wenig Wasser mengt. Je nach dem Grade des Trocknens erhält man dann MnB_4O_7 mit 3 oder 5 Mol. Wasser als rosa getönte Pulver. Doch erscheint ihre Individualität zweifelhaft. Manganoorthoborat, $Mn_3(BO_3)_2$, bildet braune, durchsichtige Nadeln. S. a. Sikkative.

Nickelborate. $3 NiO \cdot B_2O_3$ bildet hellgrüne, kurze Prismen, unangreifbar durch Wasser, leicht löslich in Säuren. Man erhitzt Nickelchlorür mit einem Gemenge von Kieselfluorwasserstoffsäure und Borsäureanhydrid erst auf mäßige Temperatur, dann zum Schmelzen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser behandelt. Borax gibt mit Nickelsalzlösung ein apfelgrünes, in Wasser unlösliches Pulver undefinierter Zusammensetzung. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem hyazinthfarbenen Glase zusammen.

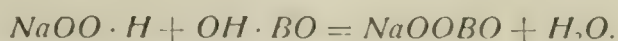
Zinkborate. Die Verbindung $Zn_3B_2O_3$ krystallisiert triklin. Vielfach sind Gemische als Zinkborat beschrieben worden.

G. Cohn und E. Graeger.

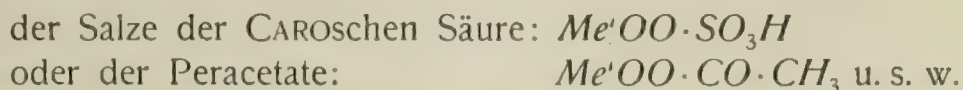
Perborate ist ein Sammelname für borsaure Salze, welche „aktiven“ Sauerstoff enthalten, d. h. Salze, die als Derivate des Wasserstoffperoxyds aufzufassen sind. Anfänglich war man im unklaren, ob die Perborate als echte Persalze zu bezeichnen seien oder ob es sich nur um Molekularadditionsprodukte von Boraten mit Wasserstoffsuperoxyd handle. Die Frage war um so schwieriger zu entscheiden, weil alle Perborate gleichzeitig Krystallwasser enthalten und die den Perboraten entsprechenden Perborsäuren nicht bekannt sind. Erst nachdem es gelungen war, Perborate völlig von Krystallwasser zu befreien und Salze darzustellen, die mehr aktiven Sauerstoff enthalten als ihrem Krystallwasser entspricht, war der experimentelle Beweis dafür erbracht, daß die Perborate zu den echten Persalzen zu rechnen sind. Die Konstitutionsfrage wird aber zudem noch durch die Tatsache erschwert, daß die Perborate, ähnlich wie eine ganze Reihe von anorganischen Salzen, wie Sulfate, Fluoride u. s. w., zudem noch Wasserstoffperoxyd in Form einer Molekularverbindung zu binden vermögen, oder mit andern Worten, daß das Krystallwasser der Perborate ganz oder teilweise durch Wasserstoffperoxyd ersetzt werden kann.

Zwei Typen von Perboraten sind bis jetzt bekannt, nämlich: $Me' BO_3, xH_2O$ sowie $Me' BO_3, xH_2O_2$ und $Me'_2 B_4 O_8, xH_2O$.

In gleicher Weise wie aus Säure und Base ganz allgemein Salze entstehen, so werden die Perborate aus Borsäure und Metallhydroperoxyden unter Wasser-
austritt gebildet, z. B.:

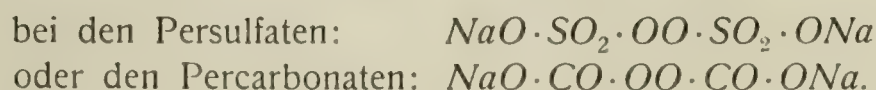


Somit sind die Perborate als Derivate des Wasserstoffperoxyds aufzufassen, in welchem ein Wasserstoffatom durch den Säurerest BO , das andere durch Metall ersetzt ist. Die Konstitution der Perborate ist daher analog derjenigen anderer echter Persalze, wie z. B.:



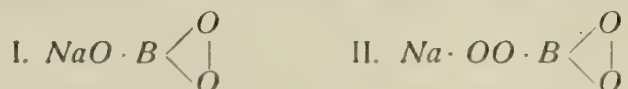
Außerdem vermögen die Perborate vom Typus $Me'BO_3$ noch Krystallwasserstoffperoxyd aufzunehmen.

Da die Borsäure einbasisch ist, so sind Perborate vom Typus der Persulfate und gewisser Percarbonate, d. h. Derivate vom Wasserstoffperoxyd, in welchem beide Wasserstoffatome durch den Säurerest der Borsäure ersetzt sind, nicht bekannt, wie z. B.



Vom Typus der Perborate $Me'_2B_4O_8, xH_2O$ ist lediglich das Natriumsalz bekannt, welches dem gewöhnlichen Borax entsprechend aufgebaut ist, in welchem ein NaO - durch $NaOO$ - ersetzt ist, und welches daher den Namen „Perborax“ trägt.

Mit der Konstitution der Perborate haben sich ebenfalls BOSSHARD und ZWICKY, (*Z. angew. Ch.* **25**, 993 [1912]) befaßt. Im Gegensatz zu obigen Ausführungen formulieren sie die Perborate derart, daß die beiden charakteristischen Peroxyd-Sauerstoffatome beide an das Boratom gebunden sind, z. B. Natriumperborat (Formel I):



Den sauerstoffreicheren Perboraten, die sie als Metallperoxydperborate bezeichnen, soll Formel II zukommen.

Natriumperborat, $NaBO_3, 4H_2O$, wurde zuerst von TANATAR (*Z. phys. Ch.* **26**, 132 u. **29**, 162) angeblich durch Elektrolyse einer konz. Boraxlösung erhalten. MELIKOFF und PISSARJEWSKY (*B.* **31**, 678 [1898]) erhielten zum ersten Male einwandfrei Perborat aus dem Orthoborat, der äquivalenten Menge $NaOH$ und Wasserstoffperoxyd. Diese einfache Methode zur Darstellung von Perborat ist auch heute noch fast allen technischen Verfahren zu grunde gelegt. BRUHAT und DUBOIS (*C. r.* **140**, 506 [1905]) sowie CHRISTENSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1904, Nr. 6) ersetzten das Alkali- und Wasserstoffperoxyd durch das leicht zugängliche Natriumperoxyd; auch dieses Verfahren hat mit einigen Abänderungen Eingang in die Technik gefunden, u. zw. zu jener Zeit, in welcher zwischen Wasserstoffperoxyd und Natriumperoxyd im Handelswert nur unbedeutende Preisunterschiede bestanden.

Die technischen Verfahren zur Darstellung von Perborat basieren zum größten Teil auf den hier kurz skizzierten Darstellungsmethoden. Das Hauptaugenmerk ist dabei auf eine möglichst hohe Ausbeute an aktivem Sauerstoff zu richten, sei es, daß man von H_2O_2 , Na_2O_2 ausgeht oder durch Elektrolyse aktiven Sauerstoff er-

zeugt, weil dieser den weitaus wertvollsten Anteil am Aufbau der Perborate bildet. Es sind daher bei der Fabrikation von Perborat alle diejenigen Vorsichtsmaßregeln zu treffen, die beim Arbeiten mit alkalischen Wasserstoffperoxydlösungen ganz allgemein zu beobachten sind. So müssen besonders alle katalytisch zersetzend wirkenden Verunreinigungen, wie z. B. Schwermetallsalze oder Apparaturen aus Eisen, Kupfer, Messing u. s. w. vermieden werden, ebenso wie auch Anwendung zu hoher Temperaturen. Arbeitet man mit Na_2O_2 , so ist beim Eintragen desselben in die Lauge ganz besonders auf gute Kühlung und stetiges Rühren zu achten.

Man arbeitet daher am besten in paraffinierten Holzapparaten und vermeidet auch beim Ausschleudern des fertigen Salzes und beim Trocknen tunlichst jede Berührung mit Metall, indem man die Zentrifugen, die Vakuumtrockenschränke u. s. w. mit Tüchern ausschlägt.

Neben der Ausbeute und dem Gehalt des Perborates an aktivem Sauerstoff ist die grobkristallinische Struktur des Salzes maßgebend für den Wert der technischen Verfahren, da feinpulvrige oder gar schlammig ausfallende Produkte sehr wenig haltbar sind. Man erhält ein kristallinisches Perborat am einfachsten wenn man dafür Sorge trägt, daß stets in alkalischer Lösung gearbeitet wird, wobei sich ein Überschuß an Alkali, sei es in Form freier Natronlauge, Soda, Bicarbonat oder Borax in gewissen Grenzen als vorteilhaft erwiesen hat (v. GIRSEWALD, *D. R. P.* 204279 und *Zus. P.* 229675).

Nach folgender Vorschrift erhält man z. B. aus Wasserstoffperoxyd, Borax und technischer Natronlauge ein grobkristallinisches Perborat in guter Ausbeute. Vgl. v. GIRSEWALD, *D. R. P.* 204279.

In eine Lösung von 113,4 kg 3%igen Wasserstoffperoxyds und 36,6 kg technischer Natronlauge von 36° Bé. und etwa 15° läßt man vorsichtig eine konz. Lösung von 105 kg Borax in 36,6 kg Natronlauge von 36° Bé. fließen. Diese Boratlösung wird am einfachsten dadurch erhalten, daß man in das Gemisch von pulverisiertem Borax und konz. Natronlauge Dampf einleitet, bis Lösung erfolgt. Man läßt abkühlen bis auf etwa 25° und mischt diese Lösung mit der alkalischen Wasserstoffperoxydlösung. Nach einigen Stunden kristallisiert das Perborat, am besten bei einer Temperatur von 6–10°, in derben Krystallen aus. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird in Tüchern oder Säcken auf der Zentrifuge abgeschleudert und in angewärmten Trockenkammern mit reichlicher Luftzufuhr so lange getrocknet, bis der Sauerstoffgehalt etwa 10,4% beträgt. Bei obigem Ansatz werden ca. 141 kg Perborat $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten, was einer Ausbeute von 91,5% an aktivem Sauerstoff entspricht.

Man kann die technischen Verfahren zur Darstellung von Perborat, die im Laufe der Zeit die mannigfaltigsten Variationen durchgemacht haben, am besten skizzieren, wenn man sie von folgenden Gesichtspunkten aus betrachtet:

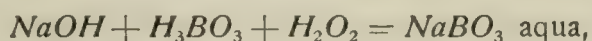
1. solche, bei denen mit Lösungen sämtlicher Ingredienzien gearbeitet wird,
2. solche, bei welchen der eine oder andere Bestandteil in fester Form zugegeben wird,
3. Verfahren, bei denen das Wasser überhaupt ausgeschlossen wird, d. h. in Schmelzen gearbeitet wird, und
4. die elektrolytischen Gewinnungsmethoden, bei denen der aktive Sauerstoff erst in der Lösung selbst durch die Wirkung des elektrischen Stromes erzeugt wird.

Zu dem ersten Verfahren sind alle diejenigen zu rechnen, bei denen man Wasserstoffperoxydlösungen mit Metaboratlösungen (NaBO_2) zusammenbringt; zu der zweiten Kategorie gehören diejenigen, bei welchen mit Natriumperoxyd oder fester Borsäure gearbeitet wird; diese zeigen den Nachteil, daß ein mechanisches Rühren erforderlich ist, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erzielen, wodurch andererseits wieder das Perborat leicht pulverig ausfällt. Am geringsten sind naturgemäß die Verluste bei denjenigen Arbeitsweisen, bei welchen Natriumperoxyd unter Ausschluß von Wasser mit Boraten zusammengeschmolzen wird. Die so ent-

stehenden Produkte enthalten aber sämtliche Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien und sind überhaupt nicht mehr als reine Perborate, d. h. als chemische Individuen anzusprechen, sondern als aktiven Sauerstoff enthaltende Schmelzen.

Über die elektrolytische Darstellung von Perborat liegen zurzeit noch keine Betriebserfahrungen vor.

Läßt man Wasserstoffperoxyd auf Metaborat einwirken, so geht die Perboratbildung nach folgendem Schema vor sich:



wobei entweder ein Teil der Borsäure und der Natronlauge durch Borax oder ein Teil der Natronlauge und des Wasserstoffperoxyds durch Natriumperoxyd ersetzt werden kann. Auch läßt sich in den meisten Fällen die Natronlauge durch die billigere und leicht rein zu erhaltende Soda ersetzen (KONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE, Nürnberg, *D. R. P.* 237608).

Arbeitet man aber nur mit Natriumperoxyd und Borsäure, so wird 1 Mol. Natriumhydroxyd frei, welches durch Säure abgestumpft werden muß, da ein so großer Alkaliüberschuß nachteilig auf die Ausbeuten wirkt.



Entweder neutralisiert man die frei werdende Natronlauge mit Mineralsäuren (JAUBERT, *D. R. P.* 207580) oder mit Kohlensäure (*Scheideanstalt*, *D. R. P.* 193722 und 218569) oder man kombiniert die Verfahren, indem man zu dem Natriumhydroxyd abermals die äquivalente Menge Borsäure und H_2O_2 hinzufügt (v. GIRSEWALD, l. c.).

Infolge der Verbilligung der Wasserstoffperoxydgewinnung sind die Natriumperoxydverfahren immer mehr verdrängt worden.

Die Schmelzverfahren von Natriumperoxyd mit Borsäure oder Boraten mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln (anderen Salzen, wie Silicaten, Phosphaten, Carbonaten u. s. w.) oder Seifen oder Fettsäuren sind Gegenstand der Patente der CHEMISCHEN WERKE, VORM. DR. H. BYK, Charlottenburg, wie *D. R. P.* 236881, 238104, 238338, ferner 249325, 250331. Der gleichen Firma sind auch zahlreiche Verfahren geschützt, die eine Entwässerung der Perborate bezwecken, um die Haltbarkeit derselben in Gemischen mit anderen Salzen und Säuren zu erhöhen, so z. B. 243368, und *Zus. P.* 245221, 247988, 250522, ferner *D. R. P.* 246713, 249325.

Während alle bisher erwähnten Verfahren mit Ausnahme der elektrolytischen von fertig gebildeten Peroxyden H_2O_2 und Na_2O_2 ausgehen, gelingt die Peroxydbildung, sowie die Darstellung von Perboraten, wenn man in geschmolzene Alkalihydroxyde und Borate am besten in Gegenwart von Katalysatoren, wie Eisen-, Mangan-, Vanadinverbindungen, unter hohem Druck, ca. 50 *Atm.*, Sauerstoff einleitet (BERGIUS, *D. R. P.* 232001 und *Zus. P.* 243948).

Natriumperborat ist das weitaus wichtigste Persalz, dessen hervorragend gute Eigenschaften als Oxydations- und vor allem Bleichmittel, sowie dessen Verwendbarkeit zu Sauerstoffbädern ein neues Fabrikationsgebiet der anorganischen Großindustrie erschlossen haben und rückwirkend am meisten zur Vervollkommnung der Darstellungsverfahren für Wasserstoffperoxyd beigetragen haben.

Es bildet ein rein weißes, krystallinisches Salz von vorzüglicher Haltbarkeit, enthält ca. 10,4% aktiven Sauerstoff und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 40 T. Wasser. Die Lösung verhält sich wie reines Wasserstoffperoxyd, freie Borsäure und Natriumhydroxyd. Lösungswärme in H_2O bei 16,1° – 11,654 *Cal.* Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 entweicht Ozon. Die Bestimmungsmethoden sind die

gleichen, wie bei H_2O_2 , am einfachsten durch Titrieren der angesäuerten Lösung mit Permanganat. Sind außerdem z. B. in Waschmitteln noch andere oxydable Substanzen zugegen, insbesondere organischer Natur, so wird der aktive Sauerstoff am besten volumetrisch mit MnO_2 bestimmt, vgl. BOSSHARD und ZWICKY (*Z. angew. Ch.* **23**, 1153 [1910]).

Das hauptsächlichste Absatzgebiet des Natriumperborats liegt im Kleinhandel, als Wasch- und Bleichmittel. Im Großbetriebe ist die Bleiche mit Perborat gegenüber der Wasserstoffperoxydbleiche unrentabel, da Perborat aus letzterem gewonnen wird. Man benutzt Perborat zum Bleichen: von Wolle (Rohwolle, Garn und Gewebe), für gemischte Gewebe (Halbwolle und Halbseide), für Seide (Chappe, Tussah u. s. w.), ferner für Stroh, Filz, Horn, spanisches Rohr, Öle, Fette, Knochen, Elfenbein, Schwämme, Borsten, Wachs u. s. w. Man rechnet durchschnittlich 0,75 Perborat resp. 0,075 % aktiven Sauerstoff auf 100 T. Bleichgut. Zahlreiche Vorschriften für Perboratbleiche sind in den Fachzeitschriften der Färber und Seifenfabrikanten enthalten, z. B. in der *Seifens.*, *Int. Wäschereiztg.*, „Der Parfumeur“, *Seifenindustriekalender*, *Deutsche Färberztg.* u. s. w. Durch *D. R. P.* 149335 von GIESSLER und BAUER ist die Verwendung einer Perboratseife speziell geschützt worden; ebenso die Vorbehandlung des Bleichgutes mit Bicarbonat (*CHEM. FABR. GRÜNAU, VORM. LANDSHOFF & MEYER, D. R. P.* 218760). Insbesondere wird auch die gleichzeitige Behandlung des Bleichgutes mit Ammoniak empfohlen. Unter allerhand Phantasienamen kommen perborathaltige Wasch- und Bleichmittel in den Handel, wie „Clarín“, „Perplex“, „Boril“, „Wubs“, „Fix und Fertig“, „Schneeflocke“, „Perato“, „Ozonit“ u. s. w.; ferner ausschließliche Bleichpulver, wie „Clarax“, „Mach's allein“, „Augen auf“ u. s. w. Da die Perborate des Magnesiums und ähnlicher Metalle gegen Temperaturerhöhung beständiger sind, so fügt man den Bleichflotten auch Salze dieser Metalle zu (*CHEM. WERKE KIRCHHOFF UND NEIRATH, G. m. b. H., D. R. P.* 250341).

Ein großes Absatzgebiet der Perborate ist in ihrer Verwendung zu Sauerstoffbädern gegeben; doch liegt hier eine Schwierigkeit darin, den gesamten Sauerstoff während der kurzen Zeit eines Bades in Freiheit zu setzen. Es sind daher zu diesem Zwecke die verschiedensten Katalysatoren in Vorschlag gebracht worden, welche die Zersetzung des Perborates beschleunigen sollen. So z. B. Manganoborat (*SARASON, D. R. P.* 185331), kolloidales Mangansuperoxyd (*SARASON, E. P.* 10066/1910), Saponin, (*SARASON, D. R. P.* 219378 und 226090), kolloidale Eisenverbindungen (*M. ELB, D. R. P.* 223449, 237814 und 244783), Moorbrei (*L. ELKAN ERBEN, D. R. P.* 224850, 226250, 230175, 235619 und 245702), getrocknetes Blut (*M. ELB, D. R. P.* 216311 und 235462), Schwermetallsalze mit Gummi arabicum, Ameisensäure, Permanganat oder Bisulfat (*DR. F. BRÄUNLICH, D. R. P.* 248893), Tannin (*L. ELKAN ERBEN, D. R. P.* 235619), Handelshämoglobin (*M. ELB, G. m. b. H., Dresden, D. R. P.* 237814), Manganosalze bei Gegenwart von organischen Säuren (*M. ELB, D. R. P.* 244783). Auch unlösliche Pulver, wie Gips, Calciumborat etc. sind zur vollständigen Entgasung der Bäder empfohlen worden (*L. ELKAN ERBEN, D. R. P.* 245702, *Zus. P.* zu 185331) u. a. m. Speziell über Sauerstoffbäder hat STEPHAN (*Ap. Z.* **27**, 726) berichtet. Er schlägt Hämatogen als Katalysator vor und als Bezeichnung für Sauerstoffbäder überhaupt den Namen „Peroxyl“.

Auch in der Kosmetik und Hygiene, als hervorragendes Desinfiziens spielen die Perborate eine große Rolle, so z. B. zum Bleichen dunklen Frauenhaares, sowie als Mundwasserpastillen, „Pergenol“ genannt, in welchen entwässertes Perborat mit organischen Säuren und Salzen gemischt enthalten ist. Ferner ist Perborat zur Ge-

winnung löslicher Stärke benutzt worden (STOLLE & KOPKE, *D. R. P.* 199753), sowie als Zusatz zur Stärke beim Plätten, um ein besonders glänzendes Weiß zu erzielen (Firma A. HOLSTE WWE., *D. R. P.* 231960).

„Perborax“ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Löst man ein trockenes Gemisch von Borsäure und Natriumperoxyd in Wasser, so scheidet sich allmählich ein weißes krystallinisches Salz aus, das in seinem chemischen Verhalten viel Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Perborat aufweist, aber die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ hat. 100 T. Wasser lösen aber bei 22° 7,1 T. Perborax; beim Umkrystallisieren aus Wasser resultiert das gewöhnliche Perborat. Das Präparat hat keinerlei technische Verwertung gefunden (4,1 % O) (JAUBERT, *C. r.* **139**, 796 [1904], ferner *D. R. P.* 192559).

Natriumperborate mit Krystallwasserstoffperoxyd $\text{NaBO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2$. Löst man Natriumperborat, dem man vorteilhaft vorher den größten Teil seines Krystallwassers entzogen hat, z. B. $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in überschüssigem konz. Wasserstoffperoxyd, Perhydrol mit 30 % H_2O_2 , so erhält man beim Konzentrieren der Lösung im Vakuum oder durch Fällern mit z. B. Methylalkohol sauerstoffreiche Perborate, in denen das Krystallwasser des gewöhnlichen Perborats durch Wasserstoffperoxyd ersetzt ist, so z. B. $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$. (CHEM. WERKE VORM. DR. H. BYK, *D. R. P.* 256920).

Kaliumperborate. Die Kaliumperborate bieten wenig technisches Interesse, da der Ersatz des Natriums durch Kalium, welches, abgesehen von seinem höheren Wert, auch ein höheres Atomgewicht besitzt, keinerlei Vorteil bietet. Gegenüber den Natriumsalzen besteht der einzige Unterschied in der bedeutend größeren Löslichkeit der Kaliumperborate in Wasser, weshalb die Abscheidung derselben aus ihren wässerigen Lösungen nicht durch Krystallisieren, sondern durch Fällern mit Alkohol vorgenommen wird. Man erhält daher auch nur dann einheitlich zusammengesetzte Perborate, wenn die Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis vorhanden sind. Meist fällt das Kaliumperborat als Öl aus, welches erst allmählich krystallinische Struktur annimmt. Die Angaben über die Zusammensetzung schwanken daher beträchtlich; so erhielt CHRISTENSEN (Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Vorh. **1904**, Nr. 6), je nach dem Verhältnis der Komponenten Perborate folgender Zusammensetzung: $2\text{KBO}_3 \cdot \text{KBO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oder $3\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und andere. Durch Einhalten ganz bestimmter Konzentrationen gelingt es jedoch, Salze der den Natriumperboraten entsprechenden Konstitution zu erhalten, so z. B. $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (v. GIRSEWALD und WOLOKITIN, *B.* **42**, 865 [1909]). Diese Salze waren vom wissenschaftlichen Standpunkte aus besonders interessant, weil hier zum ersten Male Perborate vorlagen, die einen höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff aufwiesen, als einem etwaigen Gehalt der Borate an Krystallwasserstoffperoxyd entspricht, wodurch der experimentelle Beweis für das Vorliegen echter Persalze, d. h. von Derivaten des Wasserstoffperoxyds, erbracht war. Durch höhere H_2O_2 -Konzentration gelingt es, Kaliumperborat mit noch höherem Gehalt an aktivem Sauerstoff zu isolieren, u. zw. ein Salz, welches der Formel $\text{KBO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht. BOSSHARD und ZWICKY (*Z. angew. Ch.* **25**, 942 [1912]) bezeichnen dieses Perborat als Kaliumperoxydperborat; wahrscheinlich liegt hier aber, wie bei den sauerstoffreicheren Natriumperboraten, ein gewöhnliches Perborat vor, in welchem das Krystallwasser durch Wasserstoffperoxyd ersetzt ist, $\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

Ammoniumperborat. Die Ammoniumperborate verhalten sich in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften ähnlich wie die Kaliumsalze. Das gewöhnliche Perborat krystallisiert ebenfalls mit 1 Mol. Wasser, in konzentrierteren

Lösungen und mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd resultieren sauerstoffreichere Salze. Auch die Ammoniumsalze werden durch Fällen mit Alkohol aus ihren wässrigen Lösungen abgeschieden. Vgl. MELIKOFF und PISSARJEWSKY, *B.* **31**, 953 [1898]; CONSTAM und BENNET *Z. anorg. Ch.* **25**, 265; PETRENKO, *J. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 937; TANATAR, *Z. phys. Ch.* **26**, 133; BRUHAT und DUBOIS, *C. r.* **140**, 506.

Perborate der Erdalkalien, des Magnesiums und des Zinks. Man erhält sie als weiße, amorphe Substanzen wechselnder Zusammensetzung, wenn man Lösungen von anderen Perboraten mit den entsprechenden Lösungen der betreffenden Metallsalze fällt. Je geringer die angewandten Mengen Wasser sind, um so besser sind die Ausbeuten an aktivem Sauerstoff. Man geht daher am besten nicht von fertigem Perborat aus, sondern mischt die Komponenten desselben und fällt sofort die übersättigte Perboratlösung mit den *konz.* Lösungen der Erdalkalisalze resp. des Magnesiums oder des Zinks. Um weitere Verluste zu vermeiden, werden die ausgefällten Perborate sofort abfiltriert und ohne auszuwaschen getrocknet. Durch schärferes Trocknen der so erhaltenen Salze im Vakuum oder bei etwas erhöhter Temperatur geht der größte Teil des Krystallwassers fort, wodurch der Gehalt an aktivem Sauerstoff bis zu dem doppelten Betrag angereichert werden kann.

Diese amorphen Perborate werden als Sauerstoff abgebende Pulver in der Dermatologie benutzt, sowie in Mischung mit Säuren oder sauren Salzen als aktiven Sauerstoff entwickelnde Putz- und Poliermittel, speziell Zahnputzmittel. v. GIRSEWALD, *D. R. P.* 227907.

Außer den bereits zitierten Literaturstellen vgl. *Scheideanstalt*, *D. R. P.* 165278 und 165279 (Darst. von *Zn*- und *Mg*-Perboraten aus Na_2O_2 , Borsäure und den Metallsalzen); CHEM. FABR. GRÜNAU, LANDSHOFF & MEYER und A. BRÄUER, *D. R. P.* 237096 (Darst. der unlöslichen Perborate aus H_2O_2 -haltigen Metallsalzlösungen durch Fällen mit Alkalimetaborat); dieselben, *D. R. P.* 250074 (Doppelperborat aus Aluminiumchlorid und Borsäure in H_2O_2 gelöst, durch Fällen mit Kalkmilch erhalten); CHEM. WERKE VORM. DR. H. BYK, *D. R. P.* 248683 (z. B. Calciumperborat aus festem Natriumperborat und einer *konz.* Lösung von CaCl_2); CHEM. WERKE KIRCHHOFF und NEIRATH, *D. R. P.* 250341 (Zusatz von Magnesiumsalzen zu perborat-haltigen Bleichflotten).

Literatur: Spezialliteratur über Perborate: v. GIRSEWALD, Samml. Vieweg (1914), Anorgan. Peroxyde und Persalze; Zusammenstellungen über die Fortschritte auf dem Gebiete der Peroxyde und Persalze, sowie der betreffenden Patentschriften vgl. v. GIRSEWALD, *Ch. Ind.* **31**, Nr. 14/16 (1908); **33**, Nr. 4 (1910); **35**, Nr. 2/3 (1912); **36**, Nr. 23/24 (1913). *Frhr. v. Girsewald.*

Statistik

Weltproduktion an Boraten in *t* 1900–1909:

	Vereinigte Staaten	Bolivia	Chile (Calciumborat)	Italien (Borsäure)	Peru (Calciumborat)	Deutschland (Borsäure, roh)	Deutschland (Boracit)
1900	26 387	—	13 177	2 491	7 080	232	217
1903	31 235	1 206	16 879	2 583	2 466	159	135
1906	52 774	—	28 996	2 561	2 451	161	124
1909	37 589	—	32 218	2 431	2 870 (1908)	149	123

Hierzu kommen noch im Jahre 1909 805 *t* rohe Borate aus Argentinien und vor allem die bedeutende Förderung der Türkei (Kleinasien), die 1908 bereits über 13700 *t* Borate in rohem Zustande ausführte.

Die Versorgung Deutschlands mit rohen Boraten, die bergmännisch gewonnen werden, geschah hauptsächlich durch Chile und Peru. Von der Einfuhr des Jahres 1912, die 15859 *t* im Werte von 3,17 Mill. M. betrug, entfielen auf Chile 9818 *t* im Werte von 1,964 Mill. M. und auf Peru 2815 *t* im Werte von 571 000 M.

Bordeaux BX (*Bayer*), 1879 von KRÜGENER hergestellter saurer Disazofarbstoff aus Aminoazoxylol und SCHÄFFERSALZ. *D. R. P.* 16482 (*Friedländer 1*, 443). Braunes Pulver, färbt ein licht-, schwefel- und säureechtes Bordeaux auf Wolle, seltener auch für Jute und Cocos verwandt.

Bordeaux BL extra (*t. Meer*), CO V (*Agfa*), extra (*Bayer*), 1883 von G. SCHULTZ hergestellt, entspricht Azidin violett R (*Jäger*).

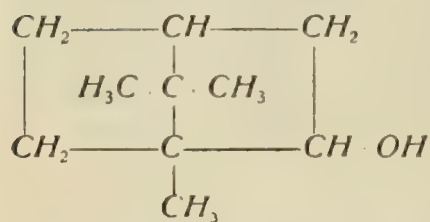
Bordeaux G (*Bayer, M. L. B.*), 1879 von FRANK hergestellter saurer Disazofarbstoff aus Aminoazotoluolsulfosäure und SCHÄFFERSALZ. *D. R. P.* 16482 (*Friedländer 1*, 443). Braunrotes Pulver von ähnlichen Färb-

eigenschaften wie die Marke BX.

Ristenpart.

Bordelaiser Brühe ist das wichtigste Mittel zur Bekämpfung der Reblaus (vgl. Desinfektion und Wein) und wird hergestellt durch Vermischen von Kupfervitriollösung mit gelöschtem Kalk (s. Kupferverbindungen).

Borneol, $C_{10}H_{18}O$, kommt in der Natur in seinen beiden optischen Modifikationen im freien Zustande sowie in zahlreichen ätherischen Ölen als freier Alkohol und als Ester verschiedener Fettsäuren vor. Der sog. Borneo-Campher aus *Dryobalanops Camphora* ist fast reines d-Borneol, der Ngai-Campher aus *Blumea Balsamifera* ist fast reines l-Borneol. Von den ätherischen Ölen, in denen freies



Borneol gefunden ist, seien erwähnt: Lavendelöl, Rosmarinöl, Spiköl, Thujaöl, Citronellöl, Corianderöl, Baldrianöl etc.; verestert kommt Borneol, vor allem als Acetat, in den Tannen- und Kiefernadelölen, im Corianderöl, Baldrianöl (in diesem auch als Butter- und Isovaleriansäureester) vor. Neuerdings wurde es auch im Maticoöl (THOMS, *A. Ph.* 247, 591; *Ch. Ztrbl.* 1910, I, 645) und im Harzöl der Libanonceder (REUTTER, *Schw. W. Pharm.* 51, 472; *Ch. Ztrbl.* 1913, II, 1303) aufgefunden.

Der Nachweis des freien Borneols gelingt bei größerem Gehalt sehr leicht durch Ausfrieren, bei kleinerem durch Umwandlung in den mit Dampf schwer flüchtigen Benzoesäureester (mit Benzoylchlorid und Pyridin) oder durch Überführung des Alkohols in den sauren Phthalsäureester, durch Erhitzen des betreffenden ätherischen Öls oder der zwischen 180–220° siedenden Fraktion mit Phthalsäureanhydrid auf 120°, Lösen des sauren Esters in wässrigen Alkalien, Reinigen der alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Äther von den nicht in Reaktion getretenen Nebenbestandteilen und Verseifen des Alkalisalzes mit überschüssigem wässrigen oder alkoholischen Alkali. Die Reinheit des so isolierten Borneols, besonders ein etwaiger Gehalt an Isoborneol, muß nach den weiter unten angegebenen Methoden noch geprüft werden.

Die Ester des Borneols lassen sich auf Grund ihrer Beständigkeit gegen neutrale oder saure Kaliumpermanganatlösung von anderen Terpenalkoholen bzw. deren Estern, welche durch das Kaliumpermanganat zu niederen Fettsäuren abgebaut werden, trennen und dadurch ebenso wie die aromatischen Alkohole und Ester (vgl. A. HESSE, *B.* 32, 765; *Ch. Ztrbl.* 1899, I, 935) in ätherischen Ölen fast quantitativ bestimmen. Es ist aber zu beachten, daß freies Borneol bei dieser Behandlung

Campher gibt, der gegen $KMnO_4$ beständig ist und sich dem durch Permanganatbehandlung erhaltenen Ester beimischt. Eine Bestimmung der Verseifungszahl des permanganatbeständigen Esters ergibt aber Auskunft darüber, wie rein der Ester war. Aus den so erhaltenen Daten kann man den Gehalt der Öle an Estern des Borneols berechnen.

In analoger Weise kann man auch den Gehalt eines Öls an freiem Borneol bestimmen, indem man auf das zuvor acetylierte Öl die Permanganatmethode anwendet. Aus der Differenz beider Bestimmungen läßt sich der Gehalt an freiem Borneol berechnen.

Darstellung. *a)* Aus natürlichen Quellen, z. B. dem mehr als 40% Borneol und Bornylacetat enthaltenden, billigen sibirischen Fichtennadelöl des Handels durch Verseifen des Öls, Abdestillieren der Terpene aus dem verseiften Öl und Ausfrieren der Fraktion vom Kp 190–220°. Nicht ausgefrorene, in den analog siedenden Nebenbestandteilen gelöst bleibende Anteile werden mittels des Phthalsäureesters isoliert. Das Rohborneol wird durch Umkrystallisation aus Petroläther gereinigt.

b) Auf künstlichem Wege. Durch Reduktion von Campher in alkoholischer Lösung mit Natrium entsteht ein Gemisch von Borneol mit Isoborneol. Auch durch Reduktion mit fein verteiltem Nickel, Kupfer etc. bei 170° wird Borneol erhalten (*Schering, D. R. P.* 213154; *Ch. Ztrbl.* 1909, II, 1025). Da der Campher (s. d.) nach der Methode von KOMPPA aus niedermolekularen Verbindungen aufgebaut werden kann, so ist auch eine Totalsynthese des Borneols auf diesem Wege möglich. Das isomere Isoborneol (s. d.) geht bei 15stündigem Erhitzen in einem indifferenten Lösungsmittel (Toluol) mit Alkalimetall bei 250–270° in Borneol über (*SCHMITZ & Co., D. R. P.* 212908; *Ch. Ztrbl.* 1909, II, 1392).

Zahlreich sind die Verfahren, die vom Pinen direkt durch Erhitzen mit Essigsäure, Oxalsäure, Benzoesäure etc. oder über das Chlorhydrat (Bornylchlorid) zu Gemischen von Isoborneol mit mehr oder weniger Borneol geführt haben, die bei Gelegenheit der Darstellung des künstlichen Camphers als Zwischenprodukte gewonnen wurden. Über diese Verfahren s. Campher.

Reines Borneol, auch in seinen aktiven Formen, wird nach dem Verfahren von A. HESSE (*B.* 39, 1147 [1906]; *D. R. P.* 182943 und 193177; *Ch. Ztrbl.* 1906, I, 1423; 1907, I, 1470; 1908, I, 686) aus Pinen erhalten. Hiernach wird Pinen in bekannter Weise in das Pinenchlorhydrat, $C_{10}H_{17}Cl$, übergeführt. Das Pinenchlorhydrat gibt, in normaler Weise nach dem GRIGNARDSchen Verfahren mit Magnesium behandelt (vgl. BARBIER und GRIGNARD, *Bl.* [3] 31, 840), nur in sehr unvollständiger Weise eine Magnesiumverbindung. Verfährt man aber nach dem Verfahren von HESSE in der Weise, daß man die Lösung des Pinenchlorhydrats in Äther oder Benzol zu einer entsprechenden Menge Mg hinzugibt, während noch eine andere Reaktion des Mg mit Alkylhalogeniden im Gang ist, so gelingt es, das Pinenchlorhydrat quantitativ mit dem Magnesium in Reaktion zu bringen. Leitet man nach vollendeter Reaktion in die Lösung trockene Luft oder Sauerstoff ein, so wird letzterer absorbiert. Die dabei entstehende oxydierte Magnesiumverbindung gibt beim Zersetzen in üblicher Weise mit Wasser und verdünnten Säuren quantitativ Borneol.

Eigenschaften. Das Borneol krystallisiert in hexagonalen Tafeln (aus Ligroin) oder Blättchen von ambrähnlichem, aber auch campherähnlichem Geruch, *Schmelzp.* 203–204°, die bei gewöhnlicher Temperatur sich schon leicht verflüchtigen, beim Erhitzen sublimieren und bei 212° sieden. *D* 1,011. Das Drehungsvermögen des d-Borneols ist nach BECKMANN (*J. pr. Ch.* [2] 55, 33 [1897]) + 37,44°, das des l-Borneols – 37,74°, etwas höher ist der für natürliches l-Borneol angegebene Wert:

— 39,25° (SCHIMMEL & CO., Geschäftsbericht 1895, I, 74). TSCHUGAJEW (*B.* 31, 1775 [1898]) gibt für die aus ihren Xanthogensäureestern regenerierten Alkohole die Drehungsvermögen 38,39°, bzw. — 38,23° an. Die beiden optischen Modifikationen verhalten sich bei chemischen Reaktionen völlig gleich. Bei der Oxydation entstehen die entsprechenden Campher mit gleicher Drehungsrichtung wie die Ausgangsmaterialien, bei stärkerer Oxydation bilden sich die Abbauprodukte des Camphers, wie Camphersäure, oder die des Camphens, welches zunächst durch Wasserabspaltung aus dem Borneol sich bildet.

Unterscheidung des Borneols vom Isoborneol. Falls beide Körper in ziemlich reiner Form vorliegen, können sie nach der Methode von TSCHUGAJEW (*Ch. Ztg.* 26, 1224 [1902]) unterschieden werden: mit reiner konz. Salpetersäure gibt Isoborneol niemals Entwicklung von roten Dämpfen, Borneol dagegen stets in reichlichen Mengen, in der Kälte nicht immer sofort, sicher aber nach einiger Zeit. Nach A. HESSE (*B.* 39, 1141 [1906]) unterscheiden sich beide Alkohole in ihrem Verhalten gegen methylalkoholische Schwefelsäure, welche Isoborneol schnell in den Methyläther überführt, Borneol dagegen sehr langsam. Diese Reaktion kann zur quantitativen Bestimmung der beiden Alkohole nebeneinander in der Weise benutzt werden, daß von dem in geeigneter Weise (vgl. l. c.) gewonnenen Methylierungsgemisch die Methoxylzahl bestimmt wird.

Zur Charakterisierung des Borneols sind das Naphthylurethan vom *Schmelzp.* 132° (NEUBERG und HIRSCHBERG, *Bio. Z.* 27, 339; *Ch. Ztrlbl.* 1910, II, 1449) und das Bornylphenylurethan, *Schmelzp.* 138–139°, das durch Einwirkung von Carbanil entsteht, geeignet, sowie die Additionsprodukte mit Chloral, *Schmelzp.* 55–56°, und Bromal, *Schmelzp.* 105–106°. Von anderen Derivaten des Borneols seien folgende erwähnt: Der Ameisensäureester, $\text{HCO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}$, siedet bei 88–89° unter 15 mm Druck, D_{15} 1,017, kommt im Baldrianöl vor; der Essigsäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}$, *Schmelzp.* 29°, siedet bei 98° unter 10 mm Druck, D_{16} 0,991, kommt in zahlreichen ätherischen Ölen vor; der d Bornylvaleriansäureester, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}$, siedet bei 128–129° unter 10 mm Druck, D 0,956, ist ein wesentlicher Bestandteil des Baldrianöls. Über therapeutisch wirksame Ester des Borneols berichtet das *D. R. P.* 252158 von Bayer (*Ch. Ztrlbl.* 1912, II, 1598). Borsäureester des Borneols sind in dem *D. R. P.* 188703 von ZIMMER & CO. (*Ch. Ztrlbl.* 1908, I, 73), der Methyläther in dem *D. R. P.* 261588 von Riedel (*Ch. Ztrlbl.* 1913, II, 324) beschrieben. Glucoside des Borneols wurden von FISCHER und RASKE (*B.* 42, 1465; *Ch. Ztrlbl.* 1909, I, 1984) und von HÄMÄLÄINEN (*Bio. Z.* 52, 409; *Ch. Ztrlbl.* 1913, II, 582) dargestellt.

Ein wichtiges Derivat des Borneols ist das Chlorid, über dessen Konstitution lange Zeit Unklarheiten bestanden, da das durch Einwirkung von PCl_5 (vgl. ASCHAN, *A.* 383, 1; *Ch. Ztrlbl.* 1911, II, 1229) oder Salzsäure auf Borneol entstehende Chlorid nur zum kleinsten Teil aus dem eigentlichen Chlorid des Borneols besteht, dessen Halogenatom gegen Alkalien viel beständiger ist als bei dem Gemisch von Chloriden, die bei dieser Reaktion entstehen. Die oben erwähnte Untersuchung von A. HESSE ergab aber, daß das bei Einwirkung von gasförmigem HCl auf Pinen bei niedriger Temperatur entstehende Pinenchlorhydrat (früher künstlicher Campher genannt) im wesentlichen das wahre Chlorid des Borneols ist. Bei der Einwirkung von Anilin auf dieses Chlorid entsteht nach ULLMANN (*B.* 43, 3202 [1910]; *Ch. Ztrlbl.* 1911, I, 22) zunächst Bornylanilin, $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches, mit überschüssigem Anilin zum Sieden erhitzt, glatt Camphen gibt (vgl. *D. R. P.* 205850 und 206396 der Agfa; *Ch. Ztrlbl.* 1909, I, 702, 805).

Das Borneol findet in der Parfümerieindustrie und als Zwischenprodukt bei der Fabrikation des künstlichen Camphers (s. d.) eine reichliche Anwendung. In orientalischen Ländern wird Borneol zu Kultuszwecken (Räuchern, Einbalsamieren)

gebraucht. Die physiologischen Wirkungen des Borneols wurden vielfach, neuerdings von SCHWALB (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. **70**, 71 [1912]; *Ch. Ztrbl.* **1913**, I, 41) eingehender studiert.

A. Hesse.

Bornyval (Riedel), Isovaleriansäureester des Borneols, gewonnen nach D. R. P. 80711. Wasserhelle, aromatische Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; D_{15} 0,955, K_p 255 – 260°. Der Gehalt des Handelspräparates an reinem Ester beträgt 90%. Im Handel nur in rotgefärbten Gelatineperlen à 0,25 g; viel angewandt bei nervösen Leiden an Stelle der natürlichen Baldrianpräparate.

Zernik.

Boroform (Th. RÖDER, Wien), parfümierte, rotgefärbte Lösung von Formaldehyd und Natriumboroglycerat. Desinfektionsmittel. (1909).

Zernik.

Borogen (Dr. BENDER und Dr. HOBEIN, München), Borsäureäthylester $B(OC_2H_5)_3$, K_p 120°, wurde zu Inhalationen mit „Dr. TRIEBELS Einatmer“ bei Erkrankungen der Schleimhäute des Rachens, der Nase und der Lungen empfohlen.

Zernik.

Borovertin (Agfa), Hexamethylentetramintrimetaborat, $C_6H_{12}N_4 \cdot (BO_2H)_3$, wird nach D. R. P. 188815 dargestellt entweder durch Verreiben der Komponenten in den entsprechenden molekularen Verhältnissen und Trocknen bei 60° oder durch allmähliches Eindunsten der wässerigen bzw. alkoholischen Lösungen der Komponenten. Weißes Krystallpulver, löslich in 11 T. Wasser und in 48 T. Weingeist, unlöslich in Äther. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein. Chloroform entzieht dem Borovertin das Hexamethylentetramin nur teilweise. Borovertin enthält 51,5% Hexamethylentetramin und 48,5% wasserfreie Borsäure (entsprechend 68,4% H_3BO_3). Im Handel in Pulverform und als Tabletten zu 0,5 g. Als Harnantisepticum 1905 eingeführt; Dosis 1–4 g täglich.

Zernik.

Borsyl, ein Schweißpulver, soll bestehen aus Borsäure 28 T., Äthylalkohol 1 T., Borax 1 T., Walrat 0,5 T., Talkum 69,5 T.

Zernik.

Böttger's Grün s. Manganfarben.

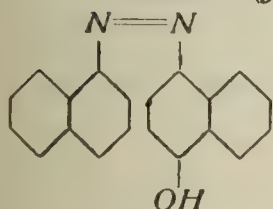
Bougies s. Galenische Präparate.

Branntwein s. Trinkbranntwein.

Brasilin s. Blauholz Bd. II, 541.

Braun G (Jäger), 1878, von CARO hergestellter Pigmentfarbstoff, α -Naphthylaminazo- α -naphthol. D. R. P. 5411 (Friedländer **1**, 358). Braunes Pulver, unlöslich in Wasser, in Alkohol löslich. Zum Färben von Spirituslacken, Fetten und Ölen.

Ristenpart.



Braunkohle erhielt ihren Namen von dem braunen Aussehen, das die meisten der Braunkohlenarten zeigen. Zwar gibt es innerhalb des Gebietes der Braunkohlen so große Unterschiede, daß man die Endglieder durchaus nicht als zu einer Klasse gehörig ansehen würde. Es sei nur an Unterschiede erinnert, wie sie z. B. holziger Lignit, fast weißer Pyropissit und die fast schwarze Glanzkohle vom Meißner in Hessen zeigen. Dennoch gehören diese anscheinend so verschiedenen Kohlen sowohl chemisch wie geologisch zu der Klasse der Braunkohlen. Die Unterscheidung der Braunkohle als solcher von anderen Kohlen ist verhältnismäßig jüngeren Datums, während sie früher mit als Steinkohle bezeichnet wurde, selbst wenn es sich um so ausgesprochene Braunkohlen handelte, wie sie z. B. in der

Umgegend von Halle gefunden werden. Erklärlich sind die anderen, früher für Braunkohle üblichen Bezeichnungen, wie fossiles Holz oder lignum fossile, die sich ohne weiteres aus der noch deutlich den Holzcharakter zeigenden Struktur vieler Lignite ergeben haben. Diese Struktur hat auch Rückschlüsse auf die Art der Entstehung der Braunkohle erlaubt.

Entstehung. Sobald die Kohlen anfangen, ein technischer und wirtschaftlicher Faktor zu werden, hat man sich auch schon mit der Frage ihrer Entstehung beschäftigt. Schon die ersten Erklärungsversuche, wie sie VALERIUS CORDUS und BALTHASAR STEIN zu Anfang des 16. Jahrhunderts gaben, nehmen eine Entstehung aus Holz an. Andere wieder ließen, der theologischen Richtung jener Zeiten folgend, die Kohlen durch einen besonderen Schöpfungsakt entstehen, und noch im 18. Jahrhundert suchte der bekannte Gelehrte SCHEUCHZER zwischen diesen Anschauungen ein Kompromiß herbeizuführen, indem er annahm, daß die Kohlen in der Sintflut vermodertes Holz seien (ERDMANN, Chemie der Braunkohle, S. 49). Jedoch schließen sich schon im 18. Jahrhundert die meisten Gelehrten, welche sich mit der Frage der Entstehung der Kohlen beschäftigten, der Meinung an, daß die Kohlen vegetabilischer Herkunft und meist aus Holz entstanden seien, wozu wahrscheinlich die vielen Funde von Kohlenstücken, die noch die Form der Baumstämme bewahrt haben, beigetragen haben mögen. Schon Ende des 18. Jahrhunderts trifft man die Meinung an, wie sie von v. BEROLDINGEN ausgesprochen wurde (ERDMANN, S. 50), daß zwischen den einzelnen Arten der brennbaren Bitumina ein Zusammenhang bestehe, dergestalt, daß aus Torf die Braunkohlen und aus den Braunkohlen wieder die Steinkohlen entstanden seien. Der Torf wieder verdanke seine Entstehung Pflanzenmaterial, das vom Wasser zusammengeschwemmt sei. Diese Anschauung entspricht in ihren wesentlichen Zügen schon den heute noch geltenden. Es sei aber erwähnt, daß manche Forscher, wie DONATH, auf Grund des verschiedenen chemischen Verhaltens von Braunkohle und Steinkohle gegenüber Reagenzien annehmen, daß die beiden Kohlenarten aus verschiedenen Materialien entstanden seien. Geologen, Botaniker und Chemiker haben vereint gearbeitet, um die Frage der Entstehung der Kohle zu beantworten, und so ist es erst in jüngster Zeit BERGIUS gelungen, durch Einwirkung von Wasser unter hoher Temperatur und hohem Druck aus Cellulose einen Körper zu gewinnen, der sehr ähnlich der Steinkohle ist. Hier werden also Einwirkungen, wie sie das Klima, die Feuchtigkeit, die Atmosphäre und andere an der Kohlenbildung beteiligte Faktoren ausüben, durch kurze, aber energische Einflüsse, wie sehr hohe Temperatur und hohen Druck, ersetzt.

Im allgemeinen sind zwei Fragen zu beantworten, wenn man die Entstehung der Kohlen erklären will:

1. Welches Rohmaterial hat vorgelegen? und
2. In welcher Weise ist die Kohlenbildung aus diesem Rohmaterial vor sich gegangen?

Da die deutschen Braunkohlen fast ausschließlich im Tertiär zu finden sind, so kommt als Ausgangsmaterial, da Tierreste hierbei nur eine untergeordnete Rolle spielen, fast allein die Flora des Tertiärs in Frage. Es seien von verschiedenen Abschnitten des Tertiärs je einige Vertreter, wie sie POTONIÉ anführt, herausgegriffen, um über den Charakter dieser Pflanzenwelt zu orientieren. So finden sich im Eozän Ginkgo- und Cryptomeria-Arten, Fächerpalmen und Lauraceen, im Oligozän Sequoia-, Quercus-, Boehmeria- und Ficus-Arten, im Miozän Pinus, Salix, Betula, Alnus, Ficus, Tilia, also Arten, wie sie heute noch verschiedentlich in unserer Flora

vertreten sind. Das gleiche gilt von der Flora des Pliozäns, unter der *Abies*, *Larix*, *Picea*, *Aesculus* und *Juglans* zu erwähnen sind. Von Elementen der Pflanzenbestandteile kommen nach ERDMANN für die Kohlenbildung in Betracht die Cellulose, das Holz, die Wachse, Harze und Fette, die in den Pflanzen vorhanden sind, und deren Abbauprodukte sich entweder in allen Kohlen finden oder doch in vielen Fällen in accessorischen Kohlebestandteilen, wie Bitumen, Retinit u. dgl. nachzuweisen sind. In welcher Weise die Kohlenbildung letzten Endes aus diesen Baustoffen vor sich gegangen ist, kann man nur Vermutungen hegen, und wenn es auch gelingt, durch besondere Einwirkungen, wie hohe Temperatur und hohen Druck und gleichzeitigen Einfluß von chemisch wirksamen Stoffen, wie Wasser, kohlenähnliche Substanzen aus Holz oder Cellulose zu erhalten, so ist doch damit noch nicht der Schluß gerechtfertigt, daß die Kohlenbildung in der Natur in gleicher Weise vor sich gegangen sein müßte. Gelingt es doch nicht, den wesentlichsten Faktor, die Zeit, durch einen anderen gleichwirkenden zu ersetzen. Man darf wohl vermuten, daß die löslichen Bestandteile der Pflanzen, wie Zucker, Gerbstoff und Schleim, durch Wasser ausgelaugt wurden, die leicht zersetzbaren, wie Eiweiß und Stärke, durch Fäulnis bald zerstört wurden, welchem Schicksal, sobald der Luftzutritt ungehemmt war, auch wohl ein großer Teil der eigentlichen Kohlenbildner, Holz und Cellulose, anheim fiel. Das Bild ändert sich aber, wenn entweder durch Überdecken mit Wasser oder Erde und Schlammassen der Zutritt des Luftsauerstoffs gehemmt war. Hier wird dann der wahrscheinlich mit Hilfe von Bakterienarten vor sich gehende Abbau in der Weise geschehen sein, daß der zur Bildung von Abbauprodukten, wie Kohlensäure und Wasser, erforderliche Sauerstoff der Pflanzensubstanz entzogen wurde. Das findet man schon bestätigt, wenn man das Verhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff in den verschiedenen Zwischenstufen vom Holz zu den höchstgekohlten Kohlenarten betrachtet. So ist nach ERDMANN (Chemie der Braunkohle, S. 63) das Gewichtsverhältnis vom Wasserstoff zum Sauerstoff in den Kohlenhydraten 1 : 8, im Holze 1 : 7,2, im Torf 1 : 5,3, in der Braunkohle 1 : 4,8, in der Steinkohle 1 : 2,4 und im Anthrazit 1 : 1. Gleiche Unterschiede zeigen sich auch innerhalb der einzelnen Braunkohlenarten dergestalt, daß bei den geologisch jüngeren das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff kleiner ist als bei den geologisch älteren. So enthält ein Lignit von Laubach an Sauerstoff (einschließlich Stickstoff und Schwefel) 36,31 % gegenüber 6,7 % Wasserstoff, eine Glanzkohle aus Hessen dagegen nur 6,41 % Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel bei 4,56 % Wasserstoff. Dieser Inkohlungsprozeß geht auch jetzt noch vor sich, wie man an dem starken Gehalt von Grubengasen aus Braunkohlengruben an Kohlensäure entnehmen kann. So fand GRAEFE in Grubengasen aus Braunkohle 4,6 % Kohlendioxyd (vgl. „Braunkohle“ 1907, 402), und man hat ferner berechnet (SCHMIDT, Braunkohle 1906, 177), daß die aus einer Steinkohlengrube entwickelte Kohlensäure an 1 Tage 3312 kg ausmachen kann.

Was das Vorkommen der Braunkohle in Deutschland anlangt, so ist sie, wie die von KLEIN herausgegebene geologische Karte zeigt, in fast allen Teilen Deutschlands anzutreffen, wenn auch nicht überall in solcher Menge, daß sich ihre bergmännische Gewinnung lohnt. Besondere Zentren der Gewinnung sind die Umgegend von Leipzig und Halle, begrenzt etwa durch die Städte Altenburg, Braunschweig und Dessau, ferner die Gegend der Oberlausitz, reichend etwa von Elsterwerda bis Görlitz und Kottbus. Weitere Lager finden sich bei Frankfurt a. O. und in der Umgegend von Kassel. Außerordentlich mächtig sind die Braunkohlenvorkommen bei Köln, die sich von Bonn bis etwa München-Gladbach erstrecken. Weitere Vorkommen finden sich in der Umgegend von Frankfurt a. M. und in

Oberbayern. Die in der Umgegend von Leipzig und Halle befindlichen Braunkohlenlager sind älteren Ursprungs, aus dem Oligozän und Eozän, die anderen bestehen aus miozäner Braunkohle.

Klassifikation. Viel zur Aufstellung einer Klassifikation der Braunkohle haben die Arbeiten von POTONIÉ beigetragen, die den Einfluß der organischen Ausgangsmaterialien auf die Art der schließlich entstehenden Braunkohle nachwiesen. Die meisten Kohlen der Tertiärformation gehören zu den Humusgesteinen oder Humuskohlen, die aus Holz, Cellulose und anderen humusbildenden Bestandteilen hervorgegangen sind. Sie bilden die Braunkohle im eigentlichen Sinne und zeigen auch am ausgeprägtesten die Eigenschaften, die den Braunkohlen eigentümlich sind. Dennoch gibt es unter ihnen so verschiedene Arten, daß man sie auf den ersten Blick nicht als zusammengehörig betrachten würde. Der Lignit z. B. hat noch in vielen Fällen die Struktur des Holzes bewahrt und zeigt, eingeschlossen in den Flözen, oft die Form wohlerhaltener Baumstämme. Meistens sind die Lignite autochthonen Ursprungs, d. h. sie befinden sich an derselben Stelle, wo die sie erzeugenden Pflanzen wuchsen. Es gibt aber auch Vorkommen, die auf allochthone Entstehung schließen lassen, z. B. dort, wo die Baumstämme bunt durcheinander und übereinander geschichtet sind, was auf ein Anschwemmen durch Wasser hindeutet. Häufiger als die lignitische Kohle ist in Deutschland die gewöhnliche erdige Braunkohle. Sie wird manchmal auch, wenn auch mit Unrecht, als Lignit bezeichnet, während man nach POTONIÉ Braunkohle nur dann als lignitisch bezeichnen soll, wenn besonders große Mengen von subfossilem Holz darin vorkommen. Ein besonderes Kennzeichen der erdigen Braunkohle, wie sie z. B. in Mitteldeutschland und im Lausitzer Bezirk gewonnen wird, ist eben, daß die Gestalt des Urstoffes mit bloßem Auge nicht mehr darin zu erkennen ist, da eine weitgehende Maceration stattgefunden hat. Eine besondere Art dieser erdigen Braunkohle ist das Kasseler Braun oder Farbkohle, die in der Gegend von Kassel gewonnen wird und ein so lebhaftes rotbraunes Aussehen zeigt, daß sie als Farbe benutzt wird. Ist die Braunkohle zu festeren, nicht mit der Hand zerdrückbaren Stücken zusammengeballt, die auch nach dem Trocknen nicht zerfallen und beim Zerkleinern erheblichen Widerstand leisten, so spricht man von Knorpelkohle. Die böhmische Braunkohle z. B. zeigt viele solcher Knorpel, die sich auch aus gewöhnlicher erdiger Braunkohle unter Einwirkung von hohem Druck und Wärme unter gleichzeitiger Mitwirkung des in der Kohle enthaltenen Bitumens bilden. Die schwarzen glänzenden Kohlenarten, die noch zu den Braunkohlen zu rechnen sind, wie Pechkohle und Glanzkohle, verdanken ähnlichen Einflüssen ihre Entstehung. Vor allem ist in vielen Fällen die Einwirkung der Wärme bei ihrer Bildung deutlich nachzuweisen, z. B. überall, wo Phonolit- und Basaltdurchbrüche durch Braunkohlenlager stattgefunden haben. In der Nähe eines solchen Durchbruchs ist die Erwärmung oft so weit gegangen, daß sich direkt Braunkohlenkoks gebildet hat, während weiter davon nur eine teilweise Zersetzung und Austreibung von Wasser stattgefunden hat. Ähnlich wie solche vulkanische Erhitzung wirkt die Erhitzung durch Grubenbrände, so daß man die Entstehung solcher Glanzkohlen noch heute beobachten kann.

Verschieden von den Humuskohlen sind die Sapropel- oder Faulschlammkohlen. Bei ihrer Bildung spielen auch Fette und Eiweißstoffe eine Rolle, und es war dabei auch die niedere Fauna beteiligt. Sie konnten entstehen in stagnierenden Gewässern, wo die niedere Fauna und Flora nach dem Absterben sich am Boden sammelte und durch den Abschluß des Wassers, wohl auch durch sich absetzende

Tonschichten vor der direkten Einwirkung des Luftsauerstoffes geschützt war. Diese sich absetzenden Schlammsschichten sind noch bei den daraus entstandenen Kohlen bemerkbar, wie z. B. beim Dysodil oder der Papier- oder Blätterkohle, die am Rhein, z. B. im Siebengebirge bei Orsberg, Linz und Rott vorkommt. In ähnlicher Weise ist auch der Ölschiefer entstanden, der sich nicht, wie der Dysodil, in eine große Anzahl dünner Blättchen, den einzelnen Sedimentschichten entsprechend, zerlegen läßt. Die Fett- und Wachsreste der Sapropeler haben die Kohlen in manchen Fällen so bitumenreich gemacht, daß sie, mit dem Streichholz angezündet, mit heller Flamme brennen und sich technisch durch Destillation auf Öl verarbeiten lassen.

Die Lipobiolithe oder Wachskohlen schließlich verdanken ihre Entstehung dem in den Pflanzen enthaltenen Wachs. Als ihr Vertreter in reinsten Form



Abb. 318. Tagebau bei Webau mit Schichten wachsärmerer und wachsreicherer Kohle.

kann der Pyropissit betrachtet werden, der gelblich weiß aussieht, sich wie Wachs mit dem Messer schneiden läßt, beim Erwärmen schmilzt und, angezündet, mit heller Flamme brennt. Der Pyropissit fand sich früher reichlicher als jetzt; er wurde im Verein mit anderen wachshaltigen, wenn auch ärmeren Kohlen geschwelt und bildete so das Ausgangsmaterial der Braunkohlenteerindustrie. Die reichen pyropissithaltigen Lager sind jetzt erschöpft, und nur noch vereinzelt findet man reichere Vorkommen. Während sich der reine Pyropissit fast ganz in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff u. dgl. löst, betrachtet man jetzt schon Kohlen, die nur zu etwa 20–25 % im getrockneten Zustande in solchen Lösungsmitteln löslich sind, als sehr reich. Diese reicheren Kohlen schwelt man auch jetzt nicht mehr, sondern gewinnt das Wachs, das in ihnen enthalten ist, durch Extraktion. Eigentümlich ist namentlich an vielen Orten Mitteldeutschlands, wo Braunkohlenflöze zu Tage stehen, das schichtenweise Vorkommen von wachsreicheren und wachsärmeren Kohlen, wie es Abb. 318 zeigt. Die helleren Stellen sind pyropissitischer, d. h. sie enthalten mehr Wachs, als die anderen dunkleren. Bei der Gewinnung sucht man denn auch die helleren Schichten auszuhalten und sie gesondert zur Extraktion oder Schwelung zu bringen, während man die dunkleren

als Feuerkohle verwendet. Man muß sich diese Schichtenbildung so entstanden denken, daß das wachshaltige Pflanzenmaterial zu Zeiten durch Wasser bedeckt, zeitweilig der direkten Einwirkung der Luft ausgesetzt war. Es fand so unter teilweiser Konservierung der Cellulose- und Holzbestandteile eine Humifizierung statt, während, wenn in trockenen Zeiten der Wasserspiegel sank und die nunmehr frei liegenden Pflanzenreste der Luft ausgesetzt waren, eine Vermoderung unter mehr oder weniger weitgehender Aufzehrung des Holzes vor sich ging. Da die Wachbestandteile den oxydierenden Einflüssen der Luft gegenüber viel beständiger sind, so mußten sich ihre Umwandlungsprodukte gegenüber denjenigen der Holzsubstanz anreichern und bildeten so die helleren, wachsreicheren Schichten. Ähnliche Vorgänge finden auch jetzt noch statt, wo wachsreiche Pflanzen gedeihen oder angeschwemmt werden, wie es die Gebrüder DEHNHARDT an einigen Flüssen Ostafrikas beobachtet haben.

Technisch pflegt man die verschiedenen Braunkohlen je nach ihrer späteren Verwendungsart in die beiden Gruppen Feuerkohle und Schwelkohle zu gliedern, von denen die erstere nur als Brennmaterial, die letztere wegen ihres Reichtums an Bitumen zum Schwelen bzw. zur Extraktion (s. Braunkohlenschwelerei) benutzt wird.

Eigenschaften. Die meisten Braunkohlen haben, wie schon ihr Name sagt, ein braunes Aussehen, schwankend von hell-rehbraun bei reicher Schwelkohle bis zum dunkel-schwarzbraun bei böhmischer Braunkohle. Einige fallen ganz aus dieser Farbenskala heraus, wie der Pyropissit, der eine gelblich weiße Farbe hat, und einige schwarze Kohlen, wie Pechkohle und Gagat, die ein glänzend schwarzes Aussehen zeigen. Einige Braunkohlen, wie die bei Kassel gewonnenen, haben eine so lebhaftte Farbe, daß sie direkt als Malerfarbe benutzt werden, wie z. B. das Kasseler und Kölner Braun. Das *spez. Gew.* der Braunkohle schwankt, je nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Wassergehalt. Es beträgt etwa 0,9, wie beim Pyropissit, bis 1,5. Durch Trocknen nimmt in der Regel das *Vol.-Gew.* ab, das *spez. Gew.* dagegen zu. Das Trocknen geht bei den wasserreichen Braunkohlen unter großer Volumenverminderung von statten (vgl. *Braunk.* 1910, 177). Die Braunkohle enthält wechselnde Mengen Grubenfeuchtigkeit; einige wie Gagat und Pechkohle sind fast frei von Wasser, andere wieder enthalten bis 60% Feuchtigkeit. Durch Trocknen läßt sich die Feuchtigkeit entfernen, die letzten Reste, bei gewöhnlicher Braunkohle etwa 12–15% Wasser, gehen dagegen nicht durch Trocknen an der Luft heraus. Es stellt sich ein gewisser Gleichgewichtszustand ein, dergestalt, daß bei trockenem Wetter der Feuchtigkeitsgehalt erdiger Braunkohle auf etwa 11% heruntergeht, und bei feuchtem Wetter auf etwa 13% steigt (*Braunk.* 1908, 714). Diese letzten Reste Wasser scheinen also in festerer Bindung vorhanden zu sein, etwa wie das Hydratwasser einiger Salze und Hydroxyde. Durch Trocknen im Trockenschrank dagegen kann man die Kohle bis zur Gewichtskonstanz bringen, muß aber dann das Trocknen in einer Atmosphäre inerte Gase vornehmen, da schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur die Oxydation der Braunkohle einsetzt. Diese Oxydation ist schon bei gewöhnlicher Temperatur zu bemerken, und es ist schon oft vorgekommen, daß sich grubenfeuchte Braunkohle, die etwa 50–55% Wasser enthält, selbst entzündet hat (*Braunk.* 1908, 713). Möglicherweise ist bei der anfänglichen Selbsterhitzung Bakterientätigkeit mit im Spiele, sog. Naßfäule. Braunkohle, die viel Doppelschwefeleisen in Gestalt von Markasit enthält, neigt besonders zur Selbstentzündung, da Markasit an feuchter Luft unter beträchtlicher Wärmeentwicklung sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydiert. Bei getrockneter Kohle kommt ferner noch dazu, daß trockenes Kohlenpulver große

Mengen von Sauerstoff aufnehmen kann, einmal durch direkte Occlusion und ferner durch Adsorption und Bindung an ungesättigte Bestandteile oder schließlich gar durch langsame Verbrennung. Alle diese Prozesse gehen unter Wärmeentwicklung vor sich, und da chemische Reaktionen durch Wärmeentwicklung beschleunigt werden, so wird auch die langsame Verbrennung gesteigert, die schließlich solche Grade annehmen kann, daß Entzündung eintritt.

Was das äußere Aussehen anlangt, so kann die Kohle entweder erdige Massen bilden, wie gewöhnlich bei mitteldeutscher Braunkohle, oder feste Stücke, wie bei Knorpelkohle, hart klingende Stücke, wie bei böhmischer Braunkohle, oder harte, spröde Massen, wie bei Gagat oder Pechkohle. Die letztere Sorte hat auch schon starken Glanz, während bituminöse Braunkohle diesen Glanz erst nach dem Trocknen beim Reiben mit dem Fingernagel oder sonst einem harten Gegenstand zeigt.

Die Braunkohlen geben einen braunen Strich, mit Ausnahme von Pyropissit und reicher Schwelkohle, die einen gelblichen Strich zeigen. Die weiße Farbe des Pyropissits und die gelbliche der reichen Schwelkohle rühren übrigens nur von der feinen Verteilung der Kohle her. Schmilzt man Pyropissit zusammen, so wird er braun, und extrahiert man sowohl Pyropissit wie auch reiche Schwelkohle, so zeigt das erhaltene Bitumen eine dunkelbraune Farbe. In der Braunkohle eingeschlossen finden sich manchmal gelbliche Massen, teils mikrokristallinische, teils auch grobe durchsichtige Stücke, gleich Bernstein, bildend. Es ist dies Retinit, ein echtes fossiles Harz, das alle Reaktionen eines Harzes gibt (vgl. *Braunk.* 1907, 217). Die an Bitumen reichen Braunkohlen lösen sich, wie schon erwähnt, teilweise in Lösungsmitteln und geben dabei „Wachs“, das ähnlich dem Carnaubawachs ist, nur dunkelbraun gefärbt. Dieses Wachs ist nicht einheitlicher Natur, sondern gibt, je nach der Herkunft, beim weiteren Zerlegen mit Lösungsmitteln etwa 10–30 % eines glänzenden, durchscheinenden braunen Harzes von schellackähnlichem Aussehen, etwa 30–40 % Wachs und einen noch nicht näher erforschten Rest, der unter anderem auch Huminsäure enthält. Solche Huminsäuren lassen sich auch aus der Braunkohle, die mit anderen Lösungen erschöpft ist, durch Kochen mit Pyridin oder Soda-lösung und Ausfällen der Huminsäure mit Salzsäure erhalten. Die Gewinnung des Wachses aus der Braunkohle ist neuerdings Gegenstand der Fabrikation geworden, und zwar werden zurzeit in später zu beschreibender Weise jährlich mehrere Tausend Tons solchen Wachses, Montanwachs genannt, in Deutschland gewonnen.

Zusammensetzung. Die Braunkohle, wie sie gewonnen wird, besteht zunächst aus der verbrennlichen organischen Substanz, zum größten Teil aus Wasser und schließlich aus Asche. Die verbrennliche Substanz ist sehr komplizierter Natur und noch nicht restlos zerlegt worden. Man hat daraus, abgesehen von accessorischen Bestandteilen, wie Markasit und Retinit, isoliert: Harze, Wachse, Huminsäuren und andere Celluloseabbauprodukte. Der elementaren Zusammensetzung nach bestehen die verbrennlichen Teile aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff. Man kann sagen, daß die Kohle, je jünger sie ist, desto weniger Kohlenstoff und desto mehr Sauerstoff enthält. Der Gehalt an Stickstoff schwankt. Sapropelkohlen, also Kohlen, bei deren Entstehung wahrscheinlich auch tierische Organismen mitgewirkt haben, enthalten im allgemeinen mehr Stickstoff als Humuskohlen. Es gibt Braunkohlen, die bis 2 % Stickstoff und noch mehr enthalten. Reich daran sind namentlich die bituminösen Schiefer. Die mitteldeutschen Braunkohlen enthalten etwa 0,3 % Stickstoff. Was den Wasserstoff anlangt, so gilt das Gesetz, daß die Kohle umsomehr Wasserstoff enthält, je reicher sie an Bitumen ist.

Die reichste Bitumenkohle, der Pyropissit, enthält über 11 % Wasserstoff, wie beifolgende, von ERDMANN angestellte Analysen zeigen.

Analysen bei 105–110° im CO₂-Strom getrockneter Braunkohle.

Kohlensorte	Herkunft	C	H	O (N) Differenz	S flüchtig	Asche
Erdige Feuerkohle	Greppin	58,36	4,88	23,95	1,41	11,40
" "	Waldau bei Osterfeld	62,15	6,42	22,11 ¹	0,46	8,86
Schwelkohle	" "	64,83	7,62	19,18 ²	0,48	7,89
Pyropissit	Köpsen bei Weißenfels	71,12	11,63	9,43	0,10	7,72

¹Hiervon 0,46 % N. – ²Hiervon 0,38 % N.

Analysen der obigen Tabelle, berechnet auf Reinkohle.

Kohlensorte	Herkunft	C	H	O (N)	S
Erdige Feuerkohle	Greppin	65,87	5,51	27,03	1,59
" "	Waldau	68,19	7,04	24,26	0,51
Schwelkohle	"	70,38	8,27	20,83	0,53
Pyropissit	Köpsen	77,07	12,60	10,22	0,10

Je mehr Wasserstoff, also auch je mehr Bitumen solche Kohlen enthalten, umsomehr flüssige Destillate geben sie bei der trockenen Destillation. Was den Schwefel anlangt, so findet er sich in jeder Kohle. Es sei hier nicht von dem Schwefel gesprochen, wie er sich in zufälligen Bestandteilen, wie Markasit oder Gips, findet, die manchmal der Kohle beigemennt sind, sondern von dem organisch gebundenen Schwefel. Hier besteht das umgekehrte Verhältnis wie beim Wasserstoff. In der Regel sind die wasserstoffreichen Kohlen schwefelarm und umgekehrt, doch ist das keine feststehende Regel. So fand GRAEFE in dem bitumenreichen Pyropissit nur 0,19 % Schwefel (*Z. angew. Ch.* 1904, 616), in einer bitumenarmen Feuerkohle dagegen 5,3 % S. Im ganzen enthalten die grubenfeuchten mitteldeutschen Braunkohlen etwa 1–1,5 % Schwefel in organisch gebundener Form, doch sind auch schon Braunkohlen bis zu 16 % S gefunden worden, auf trockene Kohlen berechnet (*OST, Ch. Ztg.* 1896, 165). Schwefel ist unerwünscht. Wenn er auch die Kessel nicht angreift, da die Heizgase in der Feuerung keine Gelegenheit haben, sich so weit abzukühlen, daß sich Wasser kondensiert und mithin flüssige Schwefelsäure entsteht, die in dieser Form allein gefährlich ist, so verunreinigen diese Verbrennungsprodukte doch die Luft, greifen als Schwefelwasserstoff beim Schwelen die Schwelringe an und liefern bei der Destillation schwefelreichen Teer. Ferner beeinträchtigt hoher Schwefelgehalt auch die Heizkraft der Kohle, da Schwefel weniger als die Hälfte Heizwert der üblichen Kohlesubstanz im trockenen Zustande hat.

Die Asche schließlich rührt teils von den zufälligen Verunreinigungen her, die sich gleichzeitig mit den Pflanzenstoffen ablagerten, teils von später zugespülter Erde, zum kleineren Teil aber auch von Mineralbestandteilen, die ursprünglich schon in den Pflanzen enthalten waren. Faulschlammkohlen, bei deren Bildung sich die Mineralbestandteile zugleich mit organischen Schlammstoffen absetzten, enthalten verhältnismäßig viel Asche, so Dysodil bis über 50 %, bituminöser Schiefer noch mehr. Die üblichen Braunkohlen dagegen enthalten grubenfeucht etwa 1–10 % Asche, mitteldeutsche etwa 5–6 % im feuchten und 10–15 % im getrockneten Zustand. Die Asche besteht meist aus Silicaten von Tonerde, Kalk und Eisen, oft auch Sulfaten und Carbonaten von Kalk. Beifolgende

Analyse von ERDMANN zeigt die Zusammensetzung einer Braunkohlenasche. Es ist nicht ohne weiteres zu sagen, in welcher Form die Aschebestandteile in der Kohle vor der Veraschung vorhanden sind, da oft beim Brennen der Kohle in den Aschebestandteilen chemische Reaktionen vor sich gehen. So findet man oft in der Braunkohlenasche freie Sulfite und freien Ätzkalk, die vorher sicher nicht darin gewesen sind. Die Asche ist ein unerwünschter Bestandteil, da sie die Heizkraft der Kohle herabdrückt, besondere Maßnahmen zu ihrer Entfernung erfordert und endlich zur Bildung von Flugasche und infolgedessen zur Belästigung der Nachbarschaft der mit Braunkohle arbeitenden Heizanlagen Anlaß gibt.

Analyse
einer Flugasche aus dem Aschenfang der Dampfkesselanlage von Schacht V auf Grube von der Heydt (1905 entnommen) nach ERDMANN.

Schwefelcalcium CaS	0,46	%
Schwefeleisen FeS	1,38	%
Schwefligsaures Calcium $CaSO_3$	1,12	%
Calciumthiosulfat CaS_2O_3	1,27	%
Schwefelsaures Kalium K_2SO_4	1,26	%
Schwefelsaures Magnesium $MgSO_4$	7,65	%
Schwefelsaures Calcium $CaSO_4$	26,68	%
Ätzkalk CaO	15,13	%
Kalk, an Kohlensäure und Kieselsäure gebunden .	11,85	%
Eisenoxyd und Tonerde Fe_2O_3, Al_2O_3	9,70	%
Kohlenstoff C	1,66	%
Kieselsäure SiO_2	17,79	%
Kohlendioxyd und Wasser CO_2, H_2O	4,96	%
	100,91	%

Über die Zusammensetzung der verschiedenen Braunkohlensorten und Braunkohlenprodukte, wie Naßpreßsteine und Briketts geben nachstehende Analysen Aufschluß.

Zusammensetzung von Braunkohlen.

Kohlensorte	Herkunft	C	H	O (inkl. N und flücht. S)	Asche	Berechnet für Reinkohle			analysiert von
						C	H	O (inkl. N und flücht. S)	
Lignit	Laubach	57,28	6,03	36,10	0,59	57,62	6,07	36,31	LIEBIG
Erdige Kohle (Feuerkohle)	Grube v. d. Heydt bei Halle-Ammen- dorf	57,43	5,88	24,83	11,86	65,16	6,67	28,17	ERDMANN
Förderkohle	Costebran (Berg- revier West-Kott- bus)	62,11	4,75	26,23	6,91	66,72	5,10	28,18	LANGBEIN
Förderkohle	Leonhard (b. Meu- selwitz, Bergrevier Zeitz)	61,49	4,95	23,26	10,20	68,47	5,51	26,02	LANGBEIN
Gemeine Braun- kohle	Schönfeld in Böhmen	61,20	5,17	21,28	12,35	69,82	5,90	24,28	HEINTZ
Blätterkohle	Grube Wilhelms- fund (Westerwald)	62,80	6,76	19,43	11,01	70,57	7,60	21,83	CASSELMANN
Pechkohle	Pensberg i. Bayern	69,50	4,63	20,47	5,40	73,47	4,89	21,64	TILL
Gaskohle	Falkenau	70,54	6,67	13,81	8,98	77,50	7,33	15,17	LANGBEIN
Glanzkohle	Meißner i. Hessen	82,00	4,20	5,90	7,90	89,03	4,56	6,41	GRÄGER

Gewinnung. Die Braunkohle wird gewöhnlich nur aus geringen Tiefen gewonnen, und die Schächte gehen nur selten über 100 m Tiefe hinaus. Oft wird die Gewinnung durch Tagesbau betrieben, wie es in der Abb. 319 dargestellt ist. Bei der Gewinnung im Tiefbau ist die Herstellung eines Schachtes

Chemische Zusammensetzung und Heizwert von Brennstoffen. Von Dr. H. LANGBEIN.

Zusammensetzung der Rohkohle										100 T. Rohkohle		Zusammensetzung der Reinkohle										Für 100 T. Reinkohle berechnen sich		Auf 1000 C kommen	
in 100 T. Rohkohle sind enthalten										Cal.	Heizw.	geben		Rohkohle enthalten brennbare Substanz	100 T. wasser- u. aschefreie Substanz enthalten						Ver- brennungs- wärme	Reinkohle berechnen sich		Auf 1000 C kommen	
Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Stick- stoff	Schwefel	Sauer- stoff	Wasser	Asche	Koks- ausbeute	fixen Kohlen- stoff	flücht. Bestand- teile			Kohlen- stoff	Wasser- stoff		Stick- stoff	Schwefel	Sauer- stoff	Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Stick- stoff		Schwefel	Sauer- stoff		fixer Kohlen- stoff
I. Lignite und erdige Braunkohle. a) Königreich und Provinz Sachsen, Altenburg (Meuselwitz)																									
27,55	2,14	0,28	0,84	13,03	52,48	3,68	2167	24,37	20,69	23,15	43,84	62,83	4,88	0,64	1,92	29,73	5947	47,19	52,81						19
25,89	2,00	0,39	0,74	11,36	56,60	3,02	1983	25,19	22,17	18,21	40,38	64,11	4,94	0,96	1,83	28,16	6017	54,90	45,10						26
25,04	2,11	0,27	0,59	12,06	54,27	5,66	2034	22,46	16,80	23,27	40,07	62,49	5,27	0,68	1,47	30,09	6172	41,92	58,08						24
26,85	2,20	0,29	0,80	11,27	53,89	4,70	2121	25,33	20,63	20,78	41,41	64,55	5,30	0,71	1,93	27,21	6192	49,82	50,18						30
24,56	1,70	0,26	2,30	8,03	54,86	8,29	1924	26,07	17,78	19,07	36,85	66,66	4,62	0,70	6,24	21,78	6364	48,25	51,75						28
b) Provinz Hannover																									
19,89	1,88	0,35	0,19	10,28	56,64	10,77	1422	22,04	11,27	21,32	32,59	61,05	5,77	1,07	0,58	31,53	5716	34,58	65,42						30
24,83	2,10	0,31	0,77	11,04	56,75	4,20	1916	22,84	18,64	20,41	39,05	63,57	5,38	0,80	1,97	28,28	6066	47,73	52,27						28
c) Niedersachsitz																									
24,26	1,80	—	0,56	10,83	49,60	12,95	1834	30,34	17,39	20,06	37,45	64,78	4,80	—	1,49	28,93	5952	46,43	53,57						28
21,10	1,62	0,15	0,44	8,72	62,39	5,58	1545	20,41	14,83	17,20	32,03	65,86	5,06	0,46	1,37	27,25	6251	46,30	53,70						24
d) Schlesien																									
34,15	3,01	0,75	0,81	15,98	36,28	9,02	2888	31,30	22,28	32,42	54,70	62,43	5,50	1,37	1,48	29,22	5974	40,73	59,27						30
e) Westpreußen																									
27,51	2,33	0,47	0,36	11,04	53,33	4,96	2172	24,01	19,05	22,66	41,71	65,95	5,60	1,14	0,86	26,45	6272	45,67	54,33						35
Pyropissit aus Ammendorf b. Halle (Luftrocken)																									
67,71	9,78	—	0,76	9,36	4,53	7,86	7567	13,82	5,96	81,65	87,61	77,29	11,16	—	0,87	10,68	9271	6,80	93,20						127
II. Brikketts. a) Königreich und Provinz Sachsen, Altenburg (Meuselwitz)																									
52,34	4,30	—	1,12	20,94	12,96	8,34	4873	41,30	32,96	45,74	78,80	66,51	5,46	—	1,42	26,61	6586	41,88	58,12						32
50,27	4,40	0,54	1,07	18,57	17,90	7,25	4590	39,87	32,62	42,23	74,85	67,17	5,87	0,73	1,43	24,80	6595	43,58	56,42						41
52,58	4,07	—	1,13	18,67	14,27	9,28	4799	42,14	32,86	43,59	76,45	68,77	5,32	—	1,48	24,43	6676	42,98	57,02						33
52,67	4,71	0,82	1,17	19,11	14,42	7,10	4929	40,95	33,85	44,63	78,48	67,11	6,00	1,04	1,49	24,36	6702	43,13	56,87						44
51,82	3,89	0,65	1,13	16,77	18,18	7,56	4668	36,69	29,13	45,13	74,26	69,83	5,24	0,87	1,52	22,54	6717	39,22	60,78						35
b) Westpreußen																									
45,51	3,79	0,55	0,83	16,49	20,07	12,76	4064	41,95	29,19	37,98	67,17	67,76	5,63	0,82	1,24	24,55	6535	43,45	56,55						38
c) Rheinprovinz																									
49,78	3,33	0,46	2,18	22,94	15,15	6,16	4431	48,30	42,14	36,55	78,69	63,26	4,23	0,58	2,77	29,16	5975	53,55	46,45						8
III. Böhmisches Braunkohle																									
56,42	4,21	1,01	0,27	16,82	18,00	3,27	5249	42,32	39,05	39,68	78,73	71,66	5,35	1,28	0,34	21,37	7092	49,60	50,40						38
52,01	4,09	0,69	1,20	13,93	24,38	3,70	4852	39,32	35,62	36,30	71,92	72,31	5,69	0,96	1,67	19,37	7256	49,52	50,48						45

nötig, und es ist bei der Anlage des Schachtes darauf Rücksicht zu nehmen, daß er nicht allzuweit von einer Eisenbahnstation entfernt ist, daß sich keine Schwierigkeiten bei der Abführung der Grubenwasser zeigen, und daß der Schacht zugleich vor Hochwasser geschützt ist, er also nicht im Tiefsten einer Talmulde liegt. Ferner ist darauf zu achten (vgl. KLEIN, Handbuch für den deutschen Braunkohlenbergbau), daß die oberirdischen Anlagen, wie Schachtgebäude, Eisenbahn u. dgl., so placiert sind, daß sie beim Nachbrechen des Deckgebirges nicht in Mitleidenschaft gezogen werden, da ja beim Tiefbau meistens auf Bruchbau gearbeitet wird. Um möglichst wenig Abbauverluste durch die erforderlichen Sicherheitspfeiler unter den zu schützenden Baulichkeiten zu haben, wird man sie so nahe wie möglich zusammenlegen, legt also z. B. den Schacht in die Nähe des Sicherheitspfeilers für die Eisen-



Abb. 319.

bahnanlagen. Man setzt die Schächte auch nicht dahin, wo große Schichten schwimmenden Gebirges der Niederbringung des Schachtes Schwierigkeiten entgegensetzen. Für den Querschnitt des Schachtes wählt man an Stelle der früher üblichen rechteckigen Form jetzt mehr die runde, da sie beim Bau manche Vorteile gewährt, und vor allem weil bei gleichem Querschnitt der Umfang und damit die Schachtoberfläche geringer wird, infolgedessen auch die Einwirkung des Gebirgs- und Wasserdrucks damit entsprechend abnimmt. Ist darauf zu rechnen, daß sich beim Abteufen des Schachtes keine besonderen Schwierigkeiten zeigen, so wählt man den hölzernen Ausbau, bei starkem Gebirgs- und Wasserdruck dagegen kleidet man den Schacht entweder mit Steinen oder durch Einsetzen eiserner Ringe, sog. Tübbingsringe, aus. Bei wasserarmem Gebirge betragen die Abteufungskosten pro Meter Schacht einschließlich Ausbau etwa 60–100 M. Bei wasserführendem und schwimmendem Gebirge sind die Schwierigkeiten und Kosten des Abteufens bedeutend größer. Hier muß man zu besonderen Maßnahmen greifen, die den Einbruch der schwimmenden Massen, also des leicht beweglichen Gemisches von Wasser und Sand, in den Schacht verhindern; ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei bemerkt, daß sie den Schachtbau bis auf das Mehrfache des oben angeführten Satzes verteuern können. Vielfache Anwendung hat in solchen Fällen das POETSCHSche Gefrier-Verfahren gefunden, das darin besteht, daß man durch gekühlte Lauge, die

durch Gefriermaschinen gekühlt wird, um den abzuteufenden Schacht herum einen Mantel von Eis gefrieren läßt, innerhalb dessen dann das Abteufen vorgenommen wird. Es werden hierbei in kreisförmiger Anordnung eine Anzahl Bohrlöcher niedergebracht und verrohrt und in diese Bohrlöcher die Gefrierrohre eingehängt. In diesen Gefrierrohren läßt man die abgekühlte Lauge, entweder Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlauge, zirkulieren, nachdem man sie auf eine Temperatur von -20 bis -25° gebracht hat. Der im gefrorenen Gebirge abgeteufte Schacht wird dann mit Tübbingsringen ausgesetzt, die mit Zement hintergossen werden.

Einfachere Vorbereitungen erfordert der Tagbau. Man versteht darunter die Gewinnung der Kohle direkt vom Flöz am offenen Tage. Er ist natürlich nur möglich, wenn die Kohle nicht allzu tief unter der Erdoberfläche ruht. Das die Kohle überlagernde Deckgebirge wird durch Handarbeit, jetzt aber meist durch Baggern

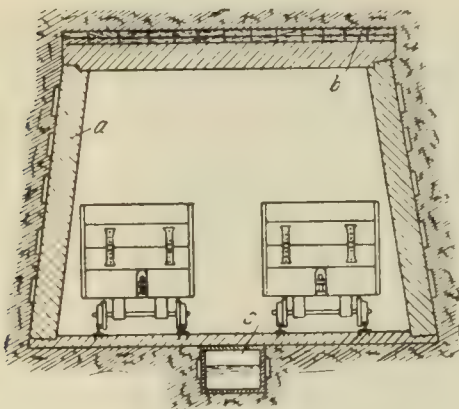


Abb. 320. Querschnitt durch eine Hauptförderstrecke.
a Grubenstempel; b Schwartenbrett; c Grubenwasser.

beseitigt und die nun zutage liegende Kohle gewonnen. Wie schon erwähnt, ist der Tagbau nur anwendbar, wenn die die Kohle überlagernde Erdschicht nicht zu dick ist, jedenfalls nicht mehr als zweimal so dick, wie das darunter liegende Kohlenflöz selbst ist. Im Betrieb ist der Tagbau billig. Er hat vor dem unterirdischen Bau voraus, daß die Abbauverluste durch Sicherheitspfeiler u. dgl. geringer sind, daß der Holzverbrauch kleiner und die Förderleistung bedeutend größer sind. Es sind dabei auch eher ungelernte Arbeiter zu beschäftigen, da sie sich leichter beaufsichtigen lassen. In manchen Fällen kann man die Kohle sogar durch Baggerbetrieb gewinnen. Nachteile

des Tagbaues sind, daß man die ganze Deckgebirgsschicht entfernen und wegschaffen muß, und daß die Arbeiter und die zu gewinnende Kohle allen Witterungseinflüssen ausgesetzt sind.

Gewinnungsarbeit. Die Gewinnung beim Tiefbau gestaltet sich in folgender Weise. Es werden von der Förderschachtsohle seitlich durch das Kohlenflöz Hauptförderstrecken getrieben, die die doppelgleisigen Grubenbahnen für die Förderwagen enthalten. Davon zweigen dann, mit eingleisiger Bahn versehen, Nebenstrecken ab, die bis zur Grenze des abzubauenen Flözes oder Grubenfeldes reichen. Oft dienen die Hauptstrecken gleich mit zum Wasserabfluß, der dann abgedeckt zwischen den Gleisen der Grubenbahn angelegt ist. Die Strecken haben etwa den in Abb. 320 angegebenen Querschnitt und werden mit Holz ausgezimmert. Bei der Zimmerung wird der Gebirgsdruck von den Grubenstempeln abgefangen, und Schwartenbretter, mit denen der starke Holzausbau abgedeckt wird, verhindern das Hereinfallen von Kohlen. Die Hölzer werden, um Fäulnis zu verhindern, imprägniert, was entweder mit Steinsalz- oder Carnallitlauge oder mit Kreosotnatron, wie es in den Fabriken der Braunkohlenteerindustrie als Abfallprodukt gewonnen wird, geschieht. Strecken, die durch einen Sicherheitspfeiler gehen, werden in der Regel dort in Mauerung ausgeführt. Die Gewinnung der Kohle im Tiefbau erfolgt gewöhnlich durch Brucharbeit oder durch Bruchbau. Sie geschieht in der Art, daß man am äußersten Ende der Strecke die Kohlen in einer Höhe von 3–4 m aushackt und dieses Loch erweitert, bis der so geschaffene Raum etwa 15–20 qm Fläche aufweist. Dabei wird, um ein frühzeitiges Nachbrechen der überstehenden Kohle oder des Deckgebirges zu

verhindern, dieser Arbeitsort ausgezimmert. Hat er die gewünschte Größe erreicht, so entfernt man das Holz und läßt nun das Deckgebirge nachbrechen. Nun geht man auf der Strecke etwa 4–5 m zurück, beginnt hier die Kohle auszuhacken, bis wieder von einem Raum von etwa 15–20 qm Fläche und 3–4 m Höhe die Kohle abgebaut ist, und läßt wieder nachbrechen. So geht man immer weiter nach dem Schachte zu zurück, bis man dort angelangt ist. Mittlerweile hat sich das zuerst hereingebrochene Gebirge genügend gesetzt, so daß man nun eine neue Strecke wieder bis ans Ende des Flözes oder Grubenfeldes treiben und in der eben beschriebenen Weise abermals abbauen kann. Da die Flöze meist dicker sind als 4 m, so kann man dieses Verfahren manchmal mehrmals wiederholen, bis das ganze Grubenfeld in 3–4 m starken Lagen ausgebeutet ist. Bei sehr mächtigen Flözen, die manchmal 80 und mehr Meter stark sind, arbeitet man meist im Tagbau.

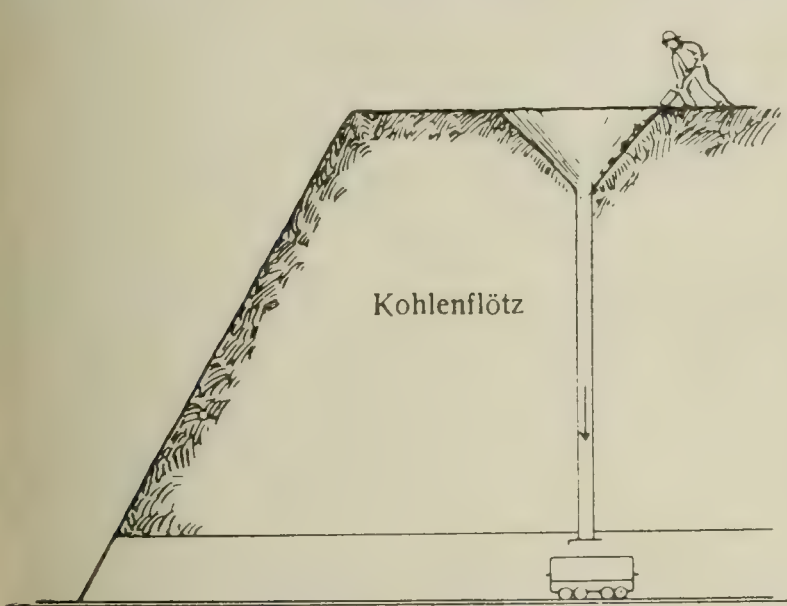


Abb. 321. Rolloch.



Abb. 322. Schlitzschurre.

Die Förderung im Tagbau gestaltet sich anders. Sie geschieht, wenn man die Kohle nicht gleich durch Baggerbetrieb gewinnt, durch Rolllöcher, auch Trichter- oder Kesselschurren genannt, oder durch Schlitzschurren. Ein Rolloch (Abb. 321) wird hergestellt dadurch, daß man das Flöz teilweise unterfährt und von der Strecke aus senkrecht hoch bohrt. Das Loch wird am unteren Ende mit einem Schieber verschlossen und dient zugleich als Vorratsraum. Der Häuer hackt nun das obere Ende des Loches trichterförmig weiter und läßt die Kohlen in das Loch fallen, von wo sie durch Ziehen des Schiebers in den unten stehenden Förderwagen gelassen werden. Lohnt die Herstellung von Rollöchern nicht, weil man keine Strecken bauen will, so verwendet man Schlitzschurren (Abb. 322). Hierbei wird im Prinzip so gearbeitet wie beim Rolloch, nur daß hier der Trichter seitlich offen ist. Er wird am unteren Ende gleichfalls durch einen Schieber abgeschlossen, während der untere Teil des Trichters als Vorratsraum dient, in dem man etwa so viel Kohle ansammelt, wie ein Grubenwagen faßt.

Zum Fördern der so gewonnenen Kohle dienen Grubenwagen, die etwa 5 bis 8 hl fassen und teilweise so eingerichtet sind, daß man ihren Kasten von den Gestellen des Wagens abheben und direkt an die Gehänge einer Drahtseilbahn anhängen kann, falls man eine solche zum Weitertransport der Kohlen verwendet. Sie werden für kurze Strecken durch Hand- oder Pferdebetrieb gefördert, für lange durch Ketten ohne Ende oder Drahtseile, die an die Wagen festgeklemmt werden. Auch Lokomotiven dienen zur Bewegung von ganzen Zügen dieser Förderwagen.

Die Förderung im Schacht schließlich geschieht dadurch, daß mit Hilfe von Dampfmaschinen oder Elektromotoren die Grubenwagen auf Förderschalen in die Höhe gewunden und von diesen Förderschalen, wie der Boden des Förderkorbes heißt, mit der Hand heruntergerollt und zum Verwendungsort geschafft werden, sei es auf die Schwelböden, zu den Kesselfeuerungen, Brikettfabriken oder Eisenbahnwagen, auf denen die Weiterbeförderung dann geschieht.

Die Aufbereitung der Braunkohle.

Die deutschen Braunkohlen eignen sich im frisch geförderten Zustande nicht für Hausbrandzwecke und nur bedingt zum Verbrauch in Fabriken. Sie haben

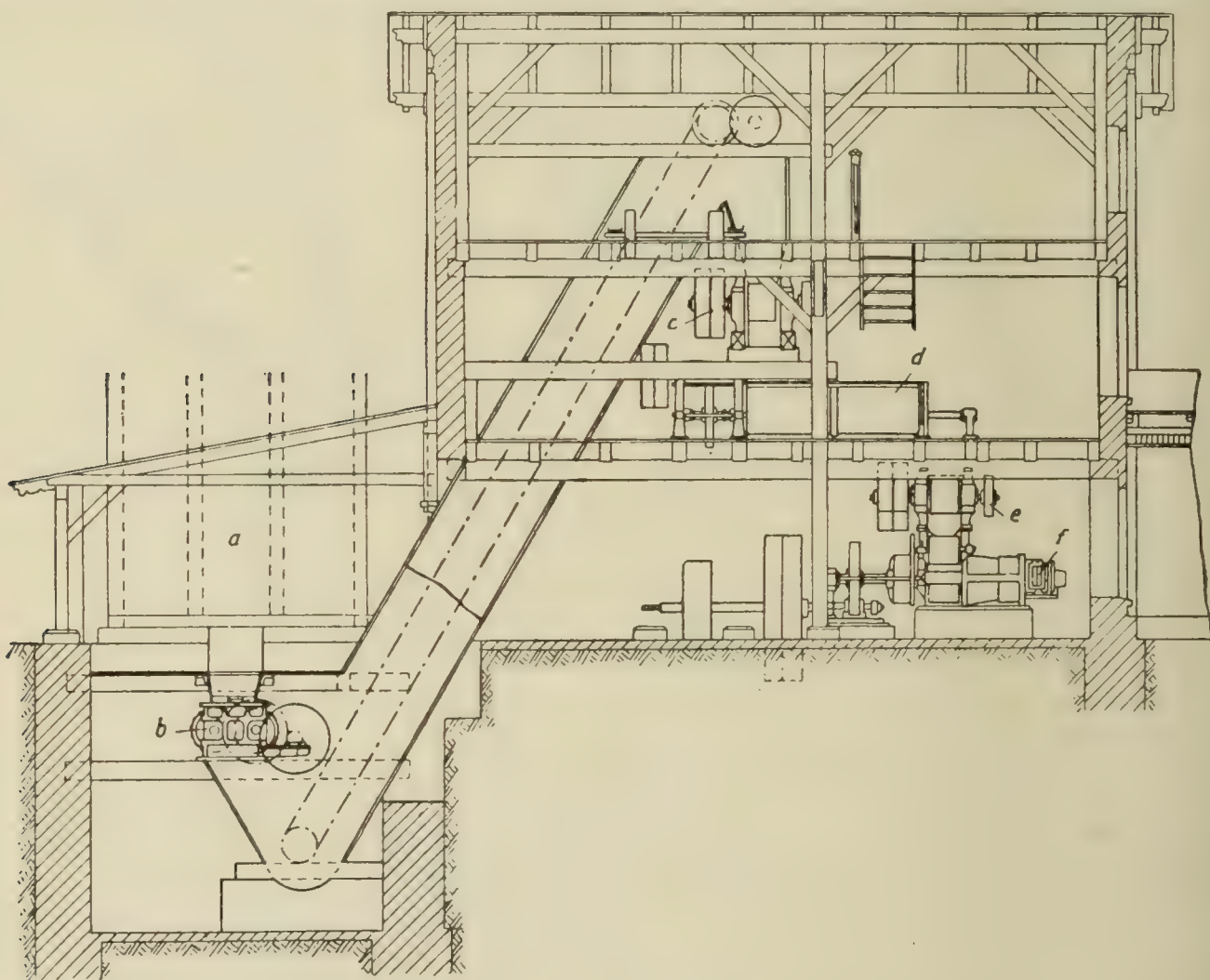


Abb. 323. Naßpreßanlage.

a Füllrumpf; *b* Brechwalzwerk; *c* Vorwalzwerk; *d* Mischtrog; *e* Feinwalzwerk; *f* Presse.

einen sehr hohen Wassergehalt von 50–60% und können infolgedessen nur in beschränktem Umkreis wirtschaftlich verwandt werden. Beim Brennen zerbröckeln sie teilweise und fallen durch die gewöhnlichen Roste. Als Kesselkohle für Fabriken eignen sie sich sehr gut unter der Bedingung, daß die geeigneten Verbrennungsvorrichtungen vorhanden sind, wie z. B. Treppenroste, die aber wieder eine künstliche Entfernung der Asche von den Rosten nötig machen. Dennoch werden die Braunkohlen wegen ihrer außerordentlichen Billigkeit gern genommen, kostet doch 1 *hl* Braunkohle nur etwa 15–25 Pfg. Direkt verwendbar zum Heizen auf gewöhnlichen Rosten, wie in Haushaltungen, sind nur sehr knorpelige Kohlen, wie z. B. die böhmische Braunkohle. Teilweise finden sich solche knorpeligen Kohlen auch in Deutschland, doch tritt ihre Menge gegenüber der erdigen Kohle zurück.

Naßpreßsteine.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Braunkohle in andere Formen überzuführen, die ein direktes Verfeuern gestatten. Schon Mitte des 18. Jahrhunderts sind solche Versuche angestellt worden. Die Kohle wurde hierbei mit Wasser versetzt, durch Treten mit den Füßen in einen Brei übergeführt, der dann in hölzerne Ziegelformen gestrichen wurde. Die Ziegel wurden dann an der Luft getrocknet. Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde das Kneten zum erstenmal maschinell versucht durch Anwendung einer Art Kollergang. Die Kohlenziegel enthielten nach dem Trocknen an der Luft 30–35 % Wasser. Infolge der maschinellen Herstellung der Mauerziegel wurden Versuche angeregt, diese Fabrikationsart auch auf die Herstellung der Kohlenziegel zu übertragen. Nach verschiedenen Versuchen fand man in der HERTEL-SCHMELZERSchen Naßpresse die Lösung des Problems. Die Preßanlage besteht aus dem Zerkleinerungs- und Mischapparat und der eigentlichen Presse. Die Einrichtung einer solchen Anlage wird durch die Abb. 323 wiedergegeben. Die Kohle gelangt aus einem Füllrumpf, der als Vorratsgefäß dient, auf Brechwalzen, von hier durch einen Elevator auf ein paar glatte Walzen, durch die die Kohle auf etwa 10–15 mm zerkleinert wird. Von hier gelangt sie dann in den darunter gelegenen Mischtrog, bestehend aus einem etwa 4 m langen Eisenblech-trog, in dem eine mit schrägstehenden Messern versehene Walze sich bewegt. An den Wänden des Troges sind gleichfalls schräggestellte Messer angebracht. Hier wird die Kohle mit ständig zulaufendem Wasser vermischt, dessen Zufluß durch einen Arbeiter, dem Gehalt der Kohlen an Grubenfeuchtigkeit entsprechend geregelt wird. Aus diesem Mischtrog fällt die Kohle dann auf ein Feinwalzwerk, wo eine endgültige Durchmischung und Zerkleinerung stattfindet, und von hier aus gelangt der Brei dann in die Presse. Die Pressen sind Strangpressen, konisch geformt; in ihnen bewegt sich eine mehrflügelige Transportschnecke, die den Inhalt durchmischt und zugleich nach vorn treibt. Die Mündung der Presse trägt ein Mundstück von beistehender Form (Abb. 324). Das Mundstück wird durch Dampf geheizt. Dadurch wird erreicht, daß sich der Kohlenbrei im Mundstück nicht festsetzt, sondern glatt hindurchgeht. Der aus der Presse herauskommende Kohlenstrang wird durch Schneideapparate, die teils von der Hand, teils maschinell betrieben werden, in einzelne Ziegel zerlegt, und die einzelnen Steine, etwa in Größe der Mauerziegel, werden dann zum Trocknen auf einem überdachten Gestell im Freien ausgesetzt. Die Trockenschuppen nehmen einen bedeutenden Platz auf den Naßpreßanlagen ein, zumal die Anlagen nur bei günstiger, frostfreier Jahreszeit betrieben werden können, da der Frost die Ziegel zersprengen würde. Die Trockenzeit beträgt 8 Tage bis 4 Wochen, je nach den Witterungsbedingungen. Die Schuppen sind etwa 4 m hoch und enthalten bis 20 Reihen Naßpreßsteine übereinander auf Latten aufgebaut. Die Steine zeigen nach dem Trocknen etwa 20–25 % Wasser, in sehr trockener Zeit noch weniger. Versuche, anstatt der Trocknung an der Luft eine künstliche Trocknung einzuführen, haben zu keiner allgemein befriedigenden Lösung geführt. Eine Presse kann in 12 Stunden etwa 60–80 000 Steine liefern. Die Herstellung von Naßpreßsteinen ist in der Abnahme begriffen, ebenso die Anzahl der Naßpressen, wenn auch die Leistungen der Pressen selbst gestiegen sind. Während es 1880 108 Naßpressen gab, die 585 778 t Kohle verarbeiteten, also pro Presse 5424 t (vgl. RICHTER, Die mechanische Aufbereitung der Braunkohle, S. 37), gab es 1906 nur noch 62 Pressen,

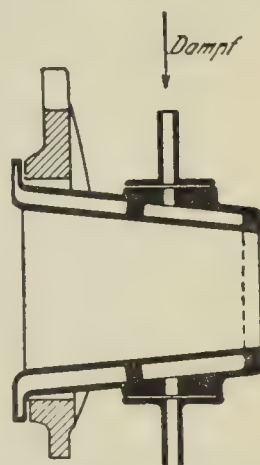


Abb. 324. Naßpreßmündstück.

die 623717 *t* Kohle verarbeiteten, also 10060 *t* pro Presse. Der Höhepunkt der Produktion wurde im Jahre 1893 mit 843061 *t* erreicht. Die Abnahme ist der gesteigerten Einführung der heizkräftigen Briketts in den Haushaltungen zuzuschreiben. Vor allem eignen sich die Naßpreßsteine zur Heizung von Kachelöfen, da sie langsam durchbrennen und lange Glut halten.

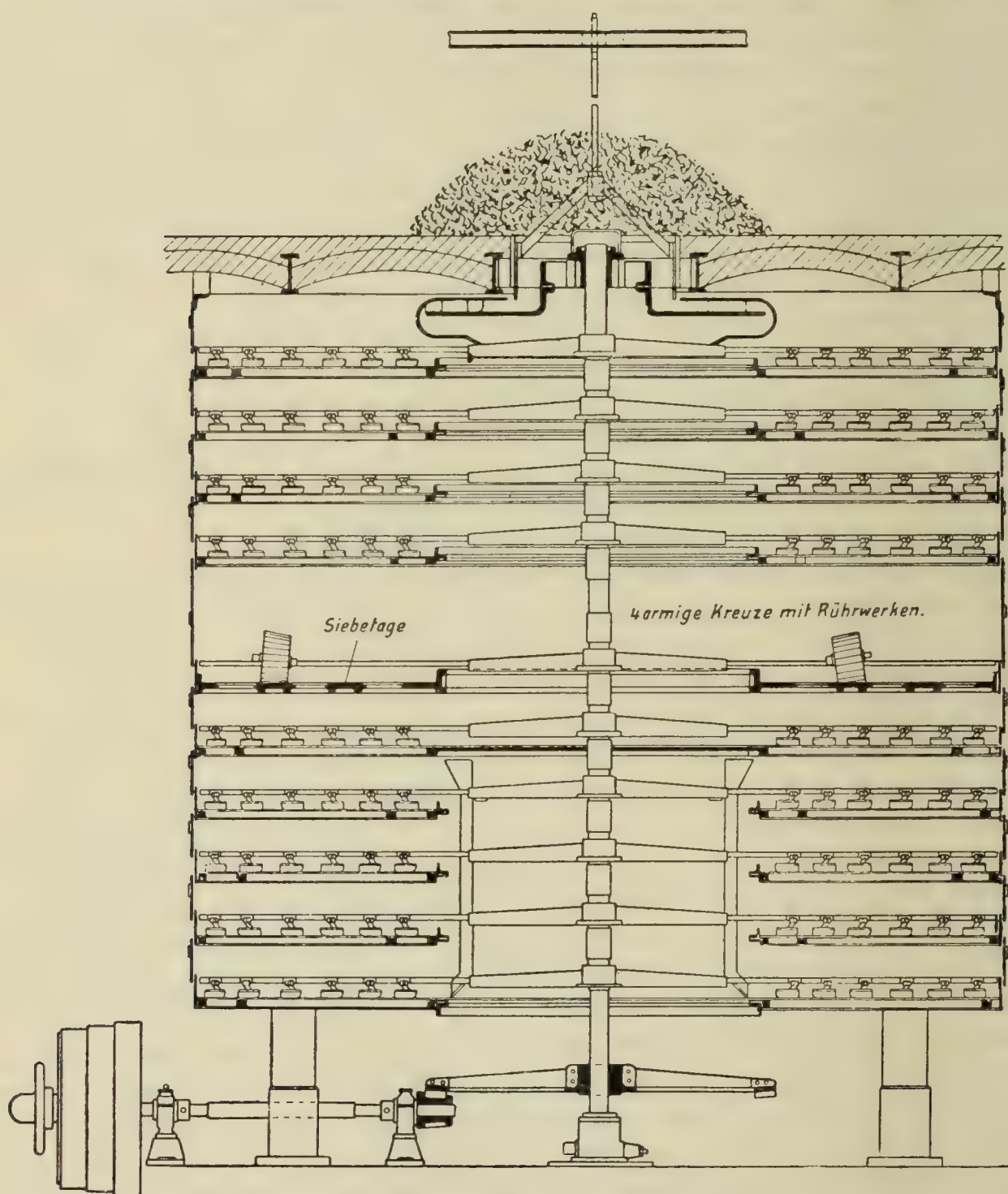


Abb. 325. Dampfteller-trockenapparat mit Staubabsiebung.

Brikettfabrikation.

Die deutsche Braunkohle läßt sich unter hohem Druck in getrocknetem Zustande ohne jedes Bindemittel in feste Stücke überführen. Der dazu nötige Druck wird auf etwa 1000–1500 *Atm.* geschätzt. Früher glaubte man, daß das Brikettieren allein durch den Bitumengehalt der Kohle ermöglicht werde. Doch scheint es, daß das Bitumen nicht die ihm zugeschriebene Bedeutung hat, wenn es auch wahrscheinlich zur Bindung beiträgt. Das Brikett scheint vielmehr im wesentlichen ein Adhäsionsprodukt zu sein, verursacht durch die Adhäsion der

durch die Kompression sehr nahe aneinander gerückten Teilchen, ähnlich, wie es die Medizintabletten sind. Die ersten Versuche zur Brikettierung von Braunkohlen stammen aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts. Wichtig war zunächst dabei die Frage der Trocknung, da die Briketts nicht aus grubenfeuchter, sondern aus zum größten Teile getrockneter Braunkohle hergestellt werden können.

Es hat mancherlei Versuche bedurft, bis die geeigneten Trockenöfen erfunden waren. Beim Betriebe einer Brikettfabrik unterscheidet man die Vorbereitung der Kohle vor dem Trocknen, die Trocknung, die Aufbereitung der getrockneten Kohle und das Pressen. Die Vorbereitung vor dem Trocknen, der sog. Naßdienst, bezweckt, die Kohle auf den zum Trocknen geeigneten Feinheitsgrad zu bringen und schädliche Bestandteile, die das Trocknen und Pressen stören könnten, vor allem Gruben-

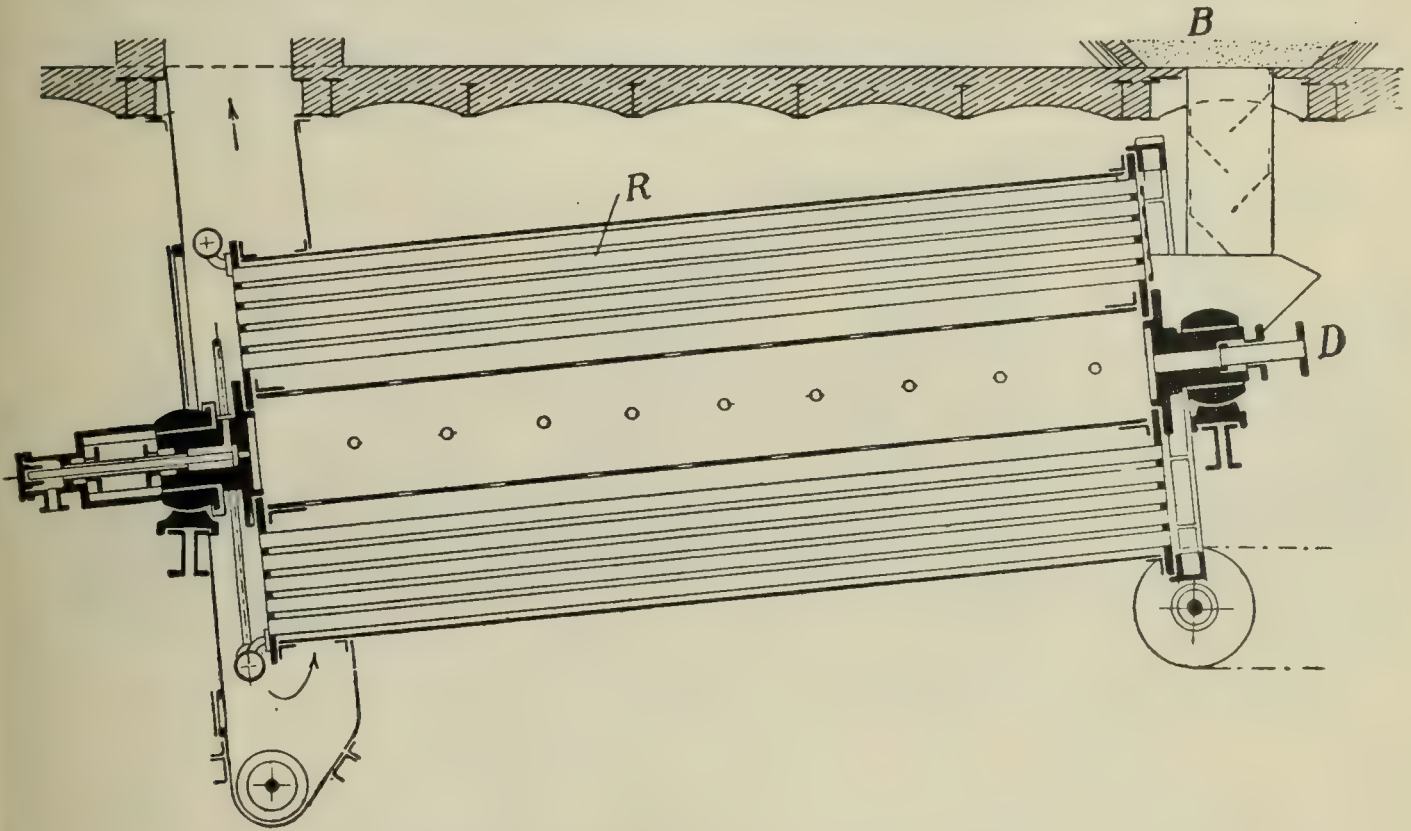


Abb. 326. Röhrentrockenapparat nach SCHULZ.

holz und größere Lignitstücke, zu entfernen. Die Kohle, wie sie von der Grube kommt, muß erst eine Art Rost passieren, auf dem größere Stücke und Verunreinigungen zurückbleiben, und wird dann durch Walzen, Desintegratoren oder Parforcemühlen zerkleinert.

Die „klare“ Kohle wird dann durch Elevatoren auf die Trockenöfen befördert. Die Trockenöfen werden jetzt fast ausschließlich mit Dampf betrieben, d. h. durch Heizung mit indirektem Dampf. Beistehende Abb. 325 zeigt einen Dampftellertrockenofen. Er besteht aus einer großen Anzahl mit Dampf geheizter, doppelwandiger, eiserner, kreisrunder Platten (Teller), auf denen sich je eine kreuzförmige Anordnung von Rühr- und Transportarmen, mit schräg gestellten Schaufeln bewegt. Die Kohle wird oben in die Mündung des Ofens eingefüllt, passiert nun die Teller von oben nach unten. Sie bewegt sich mit Hilfe der Rührarme auf dem ersten Teller von innen nach außen, fällt hier auf einen zweiten Teller, wo sie von außen nach innen transportiert wird, um auf den dritten Teller zu fallen, wo der Transport wieder von innen nach außen stattfindet u. s. w., bis die Kohle getrocknet am unteren Ende des Apparates den letzten Teller ver-

läßt. Zum Heizen dient gewöhnlich der Abdampf der Brikettpressen, der mit 1 bis 2 *Atm.* Spannung den Trockenöfen zugeleitet wird. Die Schaufeln und Dampfteller nützen sich infolge der Reibung ziemlich stark ab. Ein großer Trockenofen hat bis zu 30 und mehr Teller und insgesamt etwa 500 *qm* Trockenfläche. Da 1 *qm* pro Stunde etwa 5 *kg* Kohle trocknen kann, so liefert ein Ofen in 24 Stunden etwa 50–70 *t* getrocknete Kohle. Man trocknet von Grubenfeuchtigkeit mit etwa 55 % Wasser auf 15 % herunter.

Viel Anwendung haben neuerdings die Röhrentrockenapparate von SCHULZ (Abb. 326) gefunden. Die Röhrentrockner sind eiserne Zylinder, mit vielen Längsröhren ausgesetzt. Der Zylinder ist etwa 7 *m* lang, 2,5–3 *m* im Durchmesser und mit 250–350 Röhren, von etwa 10 *cm* Durchmesser, ausgesetzt. Der Apparat ist schwach (etwa 5–7°) geneigt aufgestellt und drehbar; beim Drehen, in der Minute 3–4 Umdrehungen, bewegt sich infolgedessen die von *B* kommende Kohle in den Röhren von einem Ende des Apparates zum andern. Der Dampf strömt durch die

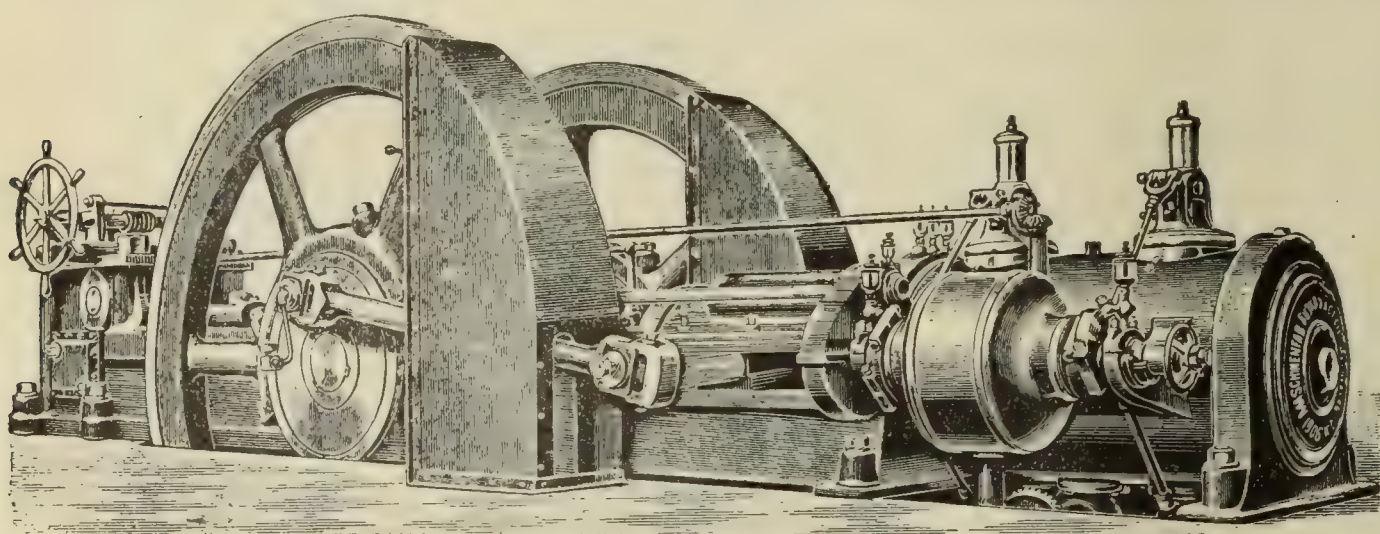


Abb. 327. Moderne Brikettpresse mit Ventilsteuerung der MASCHINENFABRIK BUCKAU A.-G. zu Magdeburg.

hohlen Drehzapfen *D* ein, zunächst in das große, durchlöchernte Mittelrohr, verläßt dieses Rohr durch die Löcher und strömt nun um die Rohre *R*, in denen sich die Kohle befindet.

Die zerkleinerte und im Trockenapparat auf etwa 14 % Wasser getrocknete Kohle könnte nun ohne weiteres aus den Apparaten durch eine Sammel-schnecke zu den Pressen geführt und dort verpreßt werden; doch sind erfahrungsgemäß die direkt aus den Trockenöfen kommenden Kohlen wenig geeignet, haltbare und ansehnliche Briketts zu geben. Das kommt daher, daß die getrocknete Kohle zu heiß und ungleichmäßig im Wassergehalt ist; das Feinpulverige wird trockener sein als die größeren Knorpel. Man hat deshalb oft direkt in die Tellertrockenapparate Walzen und Siebe eingeschaltet, um größere Knorpel zu zerdrücken: Der Wärme- und Feuchtigkeitsausgleich findet teilweise schon in den Transportschnecken, die die Kohle von den Trockenapparaten aus transportieren, statt, hauptsächlich aber in den Sammelräumen, die etwa 40–80 *t* zu fassen vermögen. Hier werden vor allen Dingen Feuchtigkeitsunterschiede ausgeglichen dadurch, daß die noch nicht vollständig getrockneten Knorpel unter Einwirkung der Gesamtwärme noch Wasser ausdunsten und teilweise an die feiner zerkleinerte Kohle abgeben. Neuerdings sind an Stelle der Sammelräume oft Kühlapparate getreten, in denen eine Mischung der feuchteren Kohleteile mit den trockeneren unter gleichzeitiger Abkühlung der Kohle selbst erfolgt. Diese Kühlapparate sind teilweise den Tellertrocken-

apparaten nachgebildet und mit der gleichen Rührvorrichtung versehen, nur daß die Teller nicht geheizt werden. Nach Angaben von RICHTER setzt ein Tellerkühlapparat von 13 Tellern in 24 Stunden etwa 300 t Kohle durch, die hierbei von einer Temperatur von $80-85^{\circ}$ auf etwa 50° abgekühlt wird. Auch verschiedene andere Kühlapparate, teilweise den Röhrentrocknern nachgebildet, sind noch in Gebrauch.

Aus den Kühlapparaten wird die Kohle durch Schnecken den Pressen zugeführt. Diese Strangpressen sind sog. EXTERSche (Abb. 327). Sie werden durch eine Dampfmaschine angetrieben (rechte Seite) und tragen auf der anderen Seite die eigentliche Presse, der von oben aus dem Vorratsbehälter die getrocknete Kohle zugeführt wird (vgl. auch Abb. 330). Die Dampfmaschinen arbeiten mit 5–12 *Atm.*

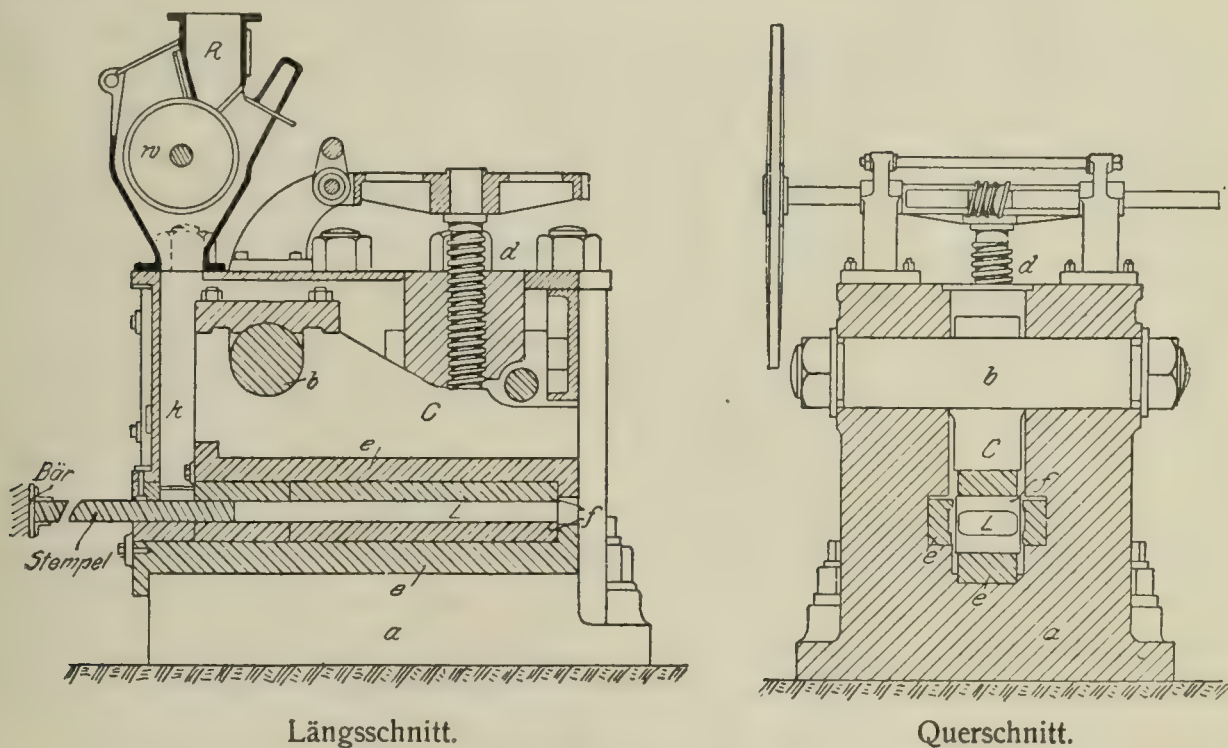


Abb. 328. Preßkopf.

Druck und puffen den Dampf mit 1,5–2 *Atm.* aus, der dann zum Heizen der Trockenöfen verwendet wird.

Dampfmaschine und Presse sind in einem gemeinsamen schweren Frame vereinigt; zwischen beiden liegt, in großen Lagern angeordnet, eine gemeinsame schwere Kurbelwelle. Diese Kurbelwelle trägt an beiden Außenseiten kräftige Kurbelscheiben mit schweren Schwungrädern, auf welche die Arbeit des Dampfkolbens wirkt. Sie ist in der Mitte zu einer kurzen kräftigen Kurbel ausgebildet, von welcher die Preßarbeit ausgeht. Letztere stellt sich derart dar, daß der Hub der Kurbel, welcher je nach Beschaffenheit der Kohle und der Stärke der zu pressenden Briketts 160–250 mm beträgt, vermittelt einer besonders kräftig ausgeführten Druckstange auf einen schweren Gleitschlitten — den sog. „Bär“ — übertragen wird, an dessen vorderer Seite der Preßstempel befestigt ist. Vor dem Stempel ist die Pressenform zu einem besonders schweren Gußkörper, dem Preßkopfe, ausgebildet, in welchem die Form gelagert ist.

Der Preßkopf (Abb. 328) besteht aus den gabelförmigen Pressenwangen *a*, die zwischen sich die um den stählernen Bolzen *b* drehbare Zunge *C* nehmen. Diese Zunge kann an ihrem beweglichen Ende durch die Schraubenspindel *d* gehoben oder gesenkt werden. Im Preßkopf liegt ferner noch der senkrechte Kanal *k*

für den Einfall der Kohle. Über ihm ist das Gehäuse der Zuführungswalze w angeordnet, das sich oben an den Preßrumpf R anschließt.

Die Preßform besteht in einem an beiden Enden offenen Kanal L von etwa 1 m Länge, dessen Wände durch die Schienen e gebildet werden, in welchen die auswechselbaren, platt geschliffenen Stahl- oder Hartgußschienen f , die sog. Schwalbungen, eingesetzt sind. Damit ein hinreichender Druck auf die Kohle ausgeübt werden kann, muß innerhalb der Form eine Verengung vorhanden sein. Zu diesem Zweck sind die Schwalbungen so geformt, daß sie an der Stempelseite um einige Millimeter weiter auseinanderstehen als auf ihrer übrigen Länge. Der Übergang der weiteren zur engeren Form heißt der „Buckel“ des Formzeuges, u. zw. richtet sich die einzuhaltende Differenz der Schwalbungsabstände vor und hinter diesem Buckel nach der Beschaffenheit der zu verpressenden Kohle und der gewünschten Festigkeit der Briketts. Durch eine am Preßkopfe angebrachte Schraubenspindel d läßt sich die erwähnte Verengung des Formzeuges während des Betriebes in geringen Grenzen vergrößern oder verkleinern. Der Preßstempel, welcher mit seinem Querschnitte genau in das weitere Ende des Preßkanals hineinpaßt, schiebt



Abb. 329.

nun das durch die Zuführungswalze w geführte Quantum getrockneter Kohle in die Form hinein; so wird bei jedem Vorwärtsgang des Stempels ein Brikett gebildet und beim Rückgange des Stempels der frei gewordene Raum durch ein neues Quantum Kohle ausgefüllt, welches beim nächsten Vorwärtsgang des Stempels zu einem zweiten Brikett gepreßt wird und das beim vorhergegangenen Stempelhub entstandene Brikett in der Form vorwärts drückt. Indem so die Briketts mit jedem folgenden Stempelhub um die Länge einer Brikettstärke vorgetrieben werden, werden sie beim Passieren des Buckels nochmals einem Drucke unterworfen, und es entsteht in dem nun folgenden engeren Teile des Formzeuges eine Reibungsarbeit, welche den dem Stempel entgegensetzenden Gegendruck bedingt.

Infolge der großen Reibung werden die Formwände, besonders die Schwalbungen, stark abgenutzt und müssen, je nach Härte und Sandgehalt der Kohle, nach 2–14 Tagen entfernt und durch andere ersetzt werden. Die Form wird während des Betriebes, um sie nicht infolge der Reibung zu heiß werden zu lassen, mit kaltem Wasser gekühlt, während sie bei Beginn des Pressens mit Dampf angewärmt wird. Es gibt verschiedene Brikettarten, die bekanntesten sind die gewöhnlichen Salonbriketts von beistehender Form (Abb. 329).

Das Gewicht eines Briketts schwankt zwischen etwa 360 und 380 g. Für den Gebrauch in industriellen Feuerungen stellt man, um eine größere Angriffsfläche für die Verbrennungsluft zu bieten, oft kleinere würfelförmige Briketts oder sog. Halbsteine her, die einem der Quere nach halbierten Salonbrikett entsprechen. Es gibt dann ferner noch Briketts in Semmelform, in Eiform u. dgl. mehr. Die Briketts werden durch den Druck des Stempels auf Rinnen von der Brikettpresse aus weiter transportiert, manchmal auf Längen von über 1000 m, wobei sie sich abkühlen. Sie kommen dann entweder direkt in die Eisenbahnwagen oder auch auf Stapelplätze, wenn sie nicht sofort verladen werden. Es muß darauf acht gegeben werden, daß die Briketts nicht zu heiß in die Wagen geladen oder aufgestapelt werden, da sie sich dann infolge weiterer Selbsterhitzung entzünden könnten. Abb. 330 zeigt die Anlage einer Brikettfabrik.

Die im Naßdienst aufbereitete Braunkohle wird durch ein Transportband nach dem Trockendienst befördert, woselbst die Kohle in dem Vorratsboden V aufgespeichert wird. Von hier aus gelangt sie durch den Füllrumpf R unter Zuhilfenahme von geeigneten Zuführungsapparaten (Führungswalze, Schwingrutsche) in den SCHULZschen Röhrentrockner S und von da durch

die Austragerümpfe *U* in die Transportschnecke *M'*. Diese führt die Kohle nochmals durch ein Walzwerk und eine Siebvorrichtung (in der Abb. 330 nicht sichtbar) und von da in die in der Abbildung nicht angegebenen Kühlapparate. Von hier aus gelangt sie zu den über den Brikettpressen *Z* befindlichen Füllrumpfen *W*, aus denen durch eine einstellbare Aufgabevorrichtung den Pressen das für jeden Pressenhub nötige Quantum Kohle kontinuierlich zufließt.

Die Innenentstaubung der ganzen Anlage erfolgt meistens durch Staubfilterelemente. Für die Wrasenentstaubung sind zahlreiche Systeme in Gebrauch, sowohl nasse als auch trockene.

In Abb. 330 ist die Entstaubungsanlage System MICHAELIS veranschaulicht, ausgeführt von der MASCHINENFABRIK BUCKAU, deren Wirkungsweise die folgende ist:

Der Exhaustor *B* saugt den Wrasen aus den Staubkammern *J* am unteren Ende des Röhrentrockners ab. Der Wrasen strömt durch das Rohr *D* an einer Seite des Staubabscheiders *A* in das Laufrad des Staubabscheiders ein und verteilt sich auf die Schaufelscheiben des Laufrades. Der staubhaltige Wrasen gelangt hier unter die Wirkung einer starken Zentrifugalkraft, wobei die spezifisch schwereren

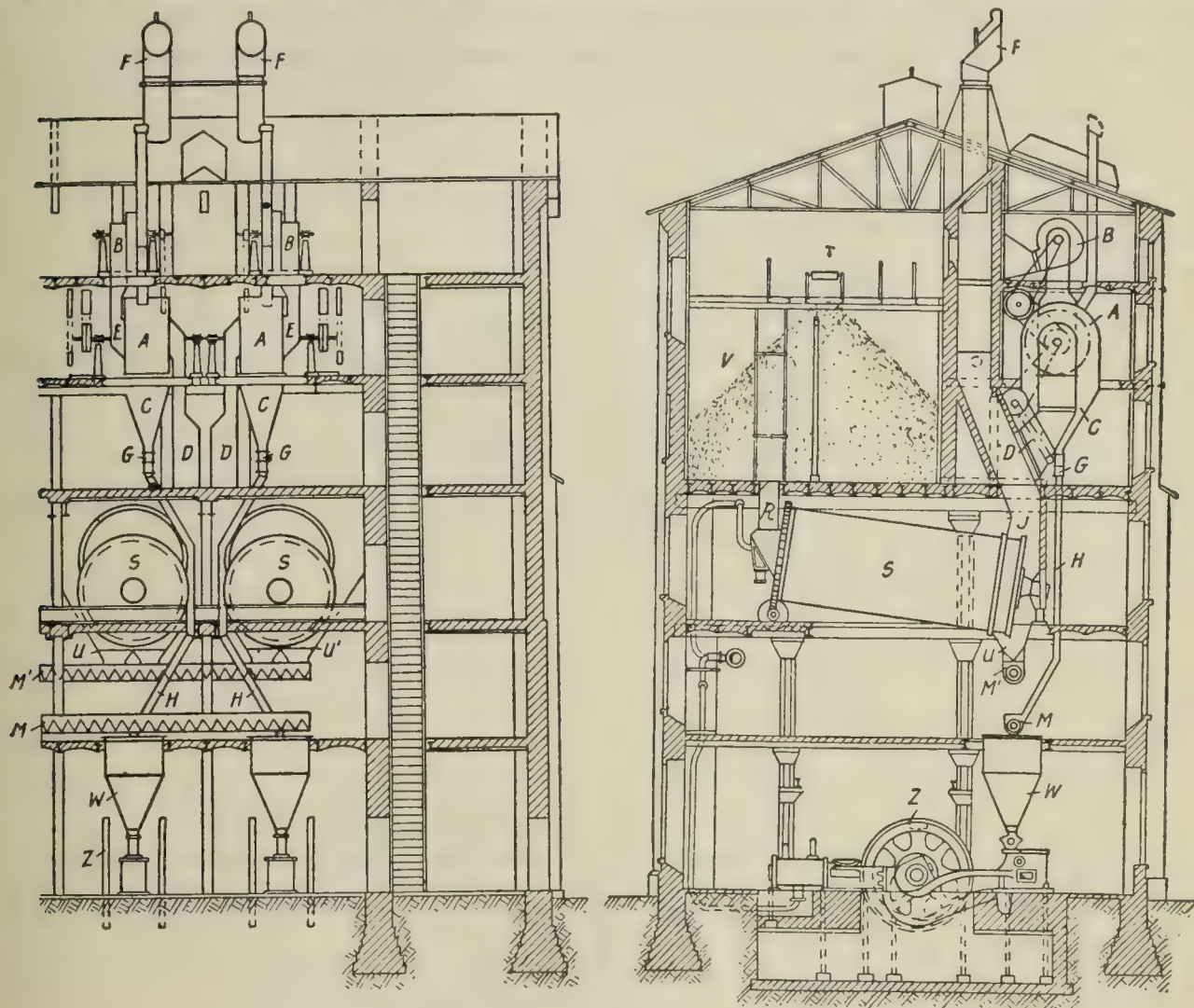


Abb. 330. Trockendienst und Pressenhaus.

Staubteile nach außen gedrängt und durch Schlitze am Umfang des Laufrades hindurch in das Gehäuse geschleudert werden, das das Laufrad umschließt. Die Staubteile sinken im Gehäuse nieder und sammeln sich im Rumpf *C*.

Der entstaubte Wrasen strömt durch das Rohr *E* nach dem Exhaustor *B*, der den gereinigten Wrasen erst in eine gemauerte Kammer und von da durch ein Rohr mit aufgesetzter Haube *F* ins Freie drückt.

Der abgeschiedene Staub fällt durch eine mechanisch angetriebene Doppelklappe *G* in das Fallrohr *H* und von da in die Preßrumpfschnecke *M*.

Die Briketts erfreuen sich einer zunehmenden Beliebtheit, was auch aus der Steigerung der Produktion hervorgeht. Während im Jahre 1871 nur 28 Brikettpressen vorhanden waren, die etwa 300000 *t* Kohle brikettierten, waren im Jahre 1912 716 Pressen im Dienste, die über 20000000 *t* Kohle brikettierten und daraus über 10000000 *t* Briketts herstellten. Zur Herstellung einer Tonne Briketts sind etwa erforderlich 0,8 *t* Heizkohle zum Betrieb der Brikettpressen und zur Erzeugung des Heizdampfes und 2,2 *t* grubenfeuchte Brikettkohle. Diese Zahlen gelten für den

Oberbergamtsbezirk Halle a. Saale. Die rheinische Brikettproduktion ist gleichfalls bedeutend. Sie zählt weit über 200 Pressen, die über 3000000 t Briketts erzeugen. Der Heizkohlenverbrauch ist hier etwas größer, er beträgt für eine Tonne Briketts etwa 1,2 t Heizkohle. Der Brikettierkohlenverbrauch ist pro Tonne Briketts mit 2,2 t Kohle etwa derselbe wie bei der mitteldeutschen Kohle.

Statistik. Nachstehend folgen einige Angaben über Produktionen und Arbeiterziffern der Braunkohlenindustrie.

Braunkohlenbergbau.

Die amtliche Statistik weist für Menge und Wert der Förderung folgende Zahlen auf:

Staaten, Oberbergamtsbezirke	1911		1912		1913	
	Menge 1000 t	Wert 1000 M.	Menge 1000 t	Wert 1000 M.	Menge 1000 t	Wert 1000 M.
Preußen						
Bez. Breslau	1877	4862	2189	—	2305	—
„ Halle	42632	91642	46546	—	46502	—
„ Clausthal	1063	3669	1131	—	1115	—
„ Bonn	14957	39803	17611	—	20335	—
Königreich Preußen . . .	60531	139976	67476	—	70256	—
Bayern	1548	11610	1700	—	1895	—
Sachsen	4313	10906	5332	—	6316	—
Hessen	499	1111	444	—	429	—
Braunschweig	1881	7021	1726	—	1824	—
Sachsen-Altenburg . . .	3657	8282	4162	—	4910	—
Anhalt	1321	4424	1492	—	1474	—
Übrige deutsche Staaten .	10	28	8	—	11	—
	73760	183358	82340		87116	

Eine Vergleichung der Produktion vom Jahre 1893 bis 1913 nach Menge und Wert ermöglicht folgende Tabelle.

Förderung an absatzfähigen Erzeugnissen.

Jahr	Menge t	Wert1000 M.	Wert der t M.	Jahr	Menge t	Wert1000 M.	Wert der t M.
1893	21573823	55023	2,55	1904	48632769	111929	2,30
1894	22103446	53151	2,40	1905	52512062	122239	2,33
1895	24788363	58011	2,34	1906	56419567	131494	2,33
1896	26797880	60883	2,27	1907	62559364	156474	2,50
1897	29419503	66251	2,52	1908	67615200	180920	2,68
1898	31648498	73359	2,32	1909	68657606	178980	2,60
1899	34204666	78450	2,29	1910	69547299	178618	2,57
1900	40279332	97746	2,43	1911	73760867	183357	2,49
1901	44479970	110280	2,48	1912	82339583		
1902	43126281	102578	2,37	1913	87116343		
1903	45819488	107412	3,34				

Beschäftigt waren im Braunkohlenbergbau im Jahre 1911 im Oberbergamtsbezirk Halle 39221 Arbeiter, die pro Kopf 304 Schichten verfahren und pro Schicht 3,69 M. durchschnittlich verdienen, so daß auf den Kopf der Betrag von 1122,20 M. kommt. Zum Oberbergamtsbezirk Halle gehören die rechtsrheinischen Braunkohlengebiete mit Ausnahme der Oberbergamtsbezirke Clausthal und Breslau, die aber nur klein sind. Im Oberbergamtsbezirk Bonn, dem der linksrheinische Braunkohlenbergbau angehört, waren im Jahre 1911 beschäftigt 9028 Arbeiter, die 301 Schichten pro Kopf im Jahre verfahren, pro Schicht 3,99 M. verdienen, so daß auf den Kopf 1200 M. kommen.

Braunkohlenbrikettproduktion im Deutschen Reiche.

Im Jahre	Königreich Preußen										Königreich Sachsen	
	Oberbergamtsbezirk								Summe Preußen			
	Breslau		Halle a. S.		Clausthal		Bonn					
	Pressen	t	Pressen	t	Pressen	t	Pressen	t	Pressen	t	Pressen	t
1908	23	206277	613	8260925	16	111979	276	3335040	928	11914221	50	391972
1909	22	160640	630	8740959	16	122548	296	3284716	964	12308863	61	543561
1910	20	152267	654	8749840	15	121771	333	3639507	1022	12663385	65	702766
1911	25	350923	693	9506730	13	133794	355	4230372	1086	14221819	80	887027
1912	30	471177	716	10471743	14	151831	383	5032810	1143	16127561	94	1108049
1913	29	516155	750	11237615	14	148738	403	5825289	1196	17727827	118	1433242

Im Jahre	Königreich Bayern		Herzogtum Altenburg		Herzogtum Anhalt		Herzogtum Braunschweig		Großherzogtum Hessen		Deutsches Reich	
	Pressen	t	Pressen	t	Pressen	t	Pressen	t	Pressen	t		
1908	15	135329	67	884496	19	204335	27	433230	4	23749	1110	13987352
1909	15	135792	72	1018936	19	209286	27	421716	4	32489	1162	14670643
1910	5	65630	79	1022792	19	168621	27	393147	4	36351	1221	15052693
1911	5	66860	82	997288	19	200249	27	387855	4	39764	1303	16800861
1912	5	66893	81	1153648	19	206863	27	421939	4	25543	1373	19110496
1913	7	75263	89	1442755	19	209503	30	479478	4	24281	1463	21392349

Naßpreßsteinproduktion im Deutschen Reiche.

Im Jahre	Oberbergamtsbezirk						Summe Preußen		Königreich Sachsen		Herzogtum Altenburg		Herzogtum Anhalt		Großherzog- tum Hessen	
	Breslau		Halle		Bonn											
	Pressen	t	Pressen	t	Pressen	t	Pressen	t	Pressen	t	Pressen	t	Pressen	t		
1908	1	2570	58	431 925	—	—	59	434 493	23	62 900	21	82 389	1	3 661	4	32 278
1909	1	2528	57	426 282	—	—	58	428 310	26	59 216	22	75 993	2	5 695	4	26 936
1910	—	—	54	380 240	—	—	54	380 240	25	56 937	19	39 784	2	5 518	4	23 282
1911	—	—	54	347 113	—	—	56	347 113	24	68 222	14	38 273	2	5 058	4	20 498
1912	—	—	51	365 447	—	—	51	365 477	22	56 697	16	49 592	2	4 747	4	19 209
1913	—	—	51	350 633	—	—	51	350 633	25	59 265	12	53 462	—	—	4	23 506

Literatur: KLEIN, Handbuch für den deutschen Braunkohlenbergbau. Verlag von W. Knapp. Halle a. S. — RICHTER und HORN, Die mechanische Aufbereitung der Braunkohle. 1910, Verlag von W. Knapp. Halle a. S. — F. JÜNEMANN, Die Brikettindustrie. Hartlebens Verlag. Wien und Leipzig. — E. ERDMANN, Die Chemie der Braunkohle. Verlag von W. Knapp. Halle a. S. *E. Graefe.*

Sachregister zum II. Band.

A.

- | | | | |
|---|--|---|--|
| <p> Aachener Bad 125.
 Abietinsäure 165.
 Abmaischen 468.
 Acajoubalsam 147.
 Accra-Kopal 161.
 Acenaphthen 365.
 Acetamid 665.
 Acetaminoäthylsalicylsäure 301.
 Acetanilid 665.
 Acetessig-säureanilid 87.
 – ester 87, 97.
 Acetin 8, 13, 74, 313.
 Acetinblau 74, 541, 571.
 Acetindulin 68, 74.
 Aceton 394.
 – Berberin 394.
 – diessigsäureanhydrid 399.
 Acetophenon 8.
 Acetopurpurin 107.
 Acetozon 391.
 Acetphenylendiamin 107, 110.
 – azo-chromotropsäure 99.
 – azo-naphtholdisulfosäure 98.
 – azo-naphtholsulfosäure 98.
 Acettoluid 332, 333.
 Acetylaminoozo-benzol 79, 80.
 – toluol 83.
 Acetyl-aminobenzoessäure 333.
 – anthranilsäure 332, 333.
 – benzidin 316.
 – cellulose 141.
 – chlorid 401.
 – diaminonaphthalin-sulfosäuren 109.
 Acetylen 43, 135, 138, 173, 208, 361.
 – Brenner 247, 249.
 – Brennstoffkosten 269.
 – Brennstoffverbrauch 269.
 – Glühlicht 249.
 – glühlichtbrenner 208, 249.
 – leuchtflammenbrenner 247.
 – licht 247.
 – Lichtstärke 269.
 – ruß 138. </p> | <p> Acetylen-Sauerstoffflamme 44.
 – stehlicht 250.
 Acetyl-I-Säure 108, 386.
 – peroxyd 391.
 – phenylendiamin 85, 114.
 – salicylsäure 342.
 – säurezahl 146.
 – verseifungszahl 146.
 Acidalbumin 718.
 Acidol 406.
 – chromgelb 206.
 Acidum benzoicum 325.
 – salicylicum 334.
 – succinicum 399.
 Acrolein 736.
 Acylierung 94.
 AEG-Metalldrahtlampe 294.
 – Spiraldrahtlampe 298.
 Aerogengas 250, 368.
 Aeroplanstoffe 144.
 Akaroidharz 156.
 Akkumulatoren 657.
 – platten 657.
 Akremninseife 695.
 Alaun 116, 122, 125.
 – bäder 125.
 Ale 428, 509, 513.
 Aleppo-Scammonium 163.
 Aleuritinsäureresitannol-ester 164.
 Alexandrit 401.
 Algol-brillantviolett 401.
 – gelb 401.
 Aliphatoresine 146.
 Alizarin 314, 575.
 – blau 571.
 – gelb 100, 206, 342.
 – rot 575.
 – schwarz 573.
 Alkali-braun 323.
 – hypochlorit 676.
 – orange 66.
 – phosphate 411.
 – thiozonat 125.
 – violett 388.
 Alkaryldihydroberberine 398.
 Alkohol 1, 8, 9, 10, 13, 665, 672.
 Alkyl-dihydroberberine 398.
 – homopiperonylamine 398.
 – oxybenzidine 320. </p> | <p> Alkyl-phenazoniumfarbstoffe 76.
 – tetrahydroberberine 398.
 Allingit 167.
 Alloxantin 168.
 Allylidenanthron 312.
 Aloe 156.
 – emodin 157.
 Aloin 157.
 Aluminium 140, 168, 205, 402, 703, 728.
 – borotartrat 751.
 – chlorid 309, 313, 370, 376, 381, 387.
 – magnesiumhydrosilicat 670.
 – magnesiumsilicat 657.
 – oxyd 9.
 – Schweißen 46.
 – sulfat 115, 320.
 Amalgamation 16.
 Amalgamator 35.
 – nach LÁSZLÓ 35.
 Amalgamier-Mühle nach CRAWFORD 35.
 – Pfanne 35.
 – Trommel von COOK 35.
 Amalgamseiherr 36.
 Amaranth 117, 751.
 Ambramalz 458.
 Ameisen-bäder 126.
 – säure 126, 128, 147, 486.
 – säurebornylester 754.
 Amerikanischer Ofen 594, 595.
 Amethystviolett 73.
 Amino-acetanilid 83.
 – anthrachinon 314.
 – äthylsalicylsäure 301.
 Aminoazobenzol 74, 79, 80, 81, 82, 88, 93, 95, 97, 117, 204.
 – disulfosäure 81, 97, 118, 407.
 – sulfosäure 80, 81, 95, 108, 385.
 – sulfosäure-azo-naphtholsulfosäure 98.
 – trisulfosäure 82.
 Aminoazo-farbstoffe 86, 90, 92, 94.
 – naphthylamin 76.
 Aminoazotoluol 72, 83, 95, 117, 118.
 – azo-naphthol 407. </p> | <p> Aminoazotoluol - azo - R-säure 98.
 – disulfosäure 97.
 – sulfosäure 752.
 Amino-azoxylol 120, 752.
 – benzaldehyd 304, 307, 308, 311.
 Aminobenzoessäure 330, 331, 332, 333.
 – äthylester 333.
 – azo-salicylsäure 100.
 – chininester 41.
 Aminobenzol-azo-salicylsäure 201.
 – sulfosäure 204.
 Aminobenzoyl-chlorid 106.
 – I-Säure 105, 108.
 Amino-dimethylanilin 10, 11, 71.
 – diphenylamin 40, 109.
 – diphenylaminsulfosäure 99.
 – kresyläther 88.
 – methylanilin 116.
 Aminonaphthol-äthyläther 99.
 – disulfosäure 62, 65, 66, 99, 109, 115, 388, 389, 580.
 Aminonaphthole 89, 91, 94, 99, 101, 102, 112.
 Aminonaphthol-rot 94, 115.
 – sulfosäure 64, 66, 67, 86, 89, 99, 101, 102, 104, 107, 109, 112, 323, 324, 325, 385, 388, 390.
 – sulfosäure-azo-naphthol 102.
 Amino-oxynaphthalin-sulfosäure 105, 108.
 – phenazine 68.
 – phenole 40, 86, 94, 101, 111, 376, 380, 384, 401.
 – phenolsulfosäure 82, 83, 101.
 – phenolsulfosäure-azodioxynaphthalin 101.
 – phenyltrimethylammonium 116.
 – phenyltrimethylammoniumchlorid 96.
 – R-säure 63, 318.
 – salicylsäure 100, 342, 343.
 – tetramethyldiaminotriphenylmethan 114. </p> |
|---|--|---|--|

- Ammoniacum 146, 152.
 Ammoniak 40, 135.
 — gummiharz 152.
 Ammonium-acetat 689.
 — carbonat 121.
 — nitrat 711.
 — perborat 749.
 — persulfat 666, 667.
 — sulfat 122, 124.
 — tartrat 400.
 Amygdalin 301.
 Amyl-acetat 261.
 — alkohol 134, 315.
 Amylan 420, 466.
 Amyrin 159.
 Anästhin 9.
 Anästhol 9.
 Anethol 729.
 Anglesit 586, 716.
 Angola-Kopal 161.
 Angostura-Copaivabalsam 148.
 Anhydro-aminobenzaldehyd 311.
 — hydroxylaminobenzylalkohol 307.
 — sulfaminbenzoesäure 346.
 Anilin 13, 72, 73, 74, 75, 76, 79, 81, 82, 83, 88, 90, 95, 97, 99, 100, 107, 111, 115, 119, 202, 305, 310, 314, 370, 376, 378, 380, 381, 385, 386, 540, 541, 580, 754.
 Anilino-azo-chromotrop-säure 99.
 — H-säure 99.
 — naphthol 92.
 — naphthylamin 75.
 — phenolsulfosäure 321.
 — R-säure 92.
 Anilin-blau 329.
 — diazonaphthylamin 82.
 — disulfosäure-azonaphthylamin-azophenyl-naphthylamin 99.
 — formaldehyd-hydro-sulfit 670.
 — gelb 80, 140.
 — schwarzlack 572.
 Anime 157.
 Anisidin 83, 84, 100, 116, 378, 384.
 — azo-naphtholsulfosäure 98.
 Anthracen 92, 313, 365.
 — braun 346.
 — chromschwarz 102, 573, 575.
 — gelb 100, 342.
 — rot 322.
 Anthrachinon 313.
 — chinolin 314.
 — farbstoffe 329.
 — sulfosäure 313.
 Anthrachryson 345.
 Anthracitschwarz 99.
 Anthragallol 346.
 Anthranilsäure 331, 332, 333, 334, 344.
 — methylester 333.
 Anthranol 312, 313.
 — sulfosäure 313.
 Antimonabstrich 639.
 Antimoniate 612.
 Antimon-oxyd 712.
 — pentachlorid 304.
 Antipyrin 406.
 Apenninen-Bernstein 167.
 Äpfelsäure 153, 154, 162, 400, 429.
 — Calciumsalz 400.
 Apodyterium 123.
 Aposafarin 72.
 Aquamarin 401.
 Aqua Radiogeni pro balneo 129.
 ARENTScher Stich 616.
 ARGAND-Brenner 208.
 Argentinien, Biererzeugung 533.
 Arnicatinktur 125.
 Arsen 589.
 Arseniate 612.
 Arsenige Säure 707.
 Arsenrichlorid 204.
 Aryl-dihydroberberine 398.
 — sulfochloride 381.
 — sulfosäurekresolester 310.
 Asa foetida 152, 345.
 Asant 152.
 Asaresinotannol 152.
 Askanialuftdruckzünder 241.
 Asparagin 154, 420.
 — säure 420.
 Assamar 454.
 Astralbrenner 248.
 Äthansulfosäure 12.
 Äther 9, 386, 672; s. a. Äthyläther.
 — aus Äthylen 6.
 — blase nach ECKELT 3.
 — blase nach HEMPEL 2.
 — blase nach SÜSSENGUTH 1.
 — Eigenschaften 6.
 — fabrik nach ECKELT 4.
 — fabrik nach MAYER 5.
 — prozeß 1.
 — Prüfung 7.
 — Reinigung 6.
 — Verwendung 7.
 Äthoxybenzidin 103, 321.
 — sulfosäure 321.
 Äthyl-amin 402.
 — äther 1; s. a. Äther.
 — benzol 7.
 — benzylanilinsulfosäure 304, 311, 393.
 — blau 8.
 — bromid 7, 8, 9, 10, 12.
 — chlorid 8, 9.
 Äthylen 6, 9, 10, 11, 135, 365, 399.
 — alkohol 9.
 — blau 10.
 — bromid 9, 10, 400.
 — chlorhydrin 9.
 — chlorid 9, 11.
 — cyanid 400.
 — diacetat 9, 10.
 Äthylen-diamin 11.
 — haloide 325.
 — imin 11.
 Äthylgrün 11.
 Äthylidenmilchsäure 11.
 Äthyl-jodid 12.
 — benzylaminophenylsafranin 73.
 — benzylanilinsulfosäure 82.
 — blau 75.
 — mercaptan 12.
 — morphinjodid 11.
 — naphthylamin 100, 104.
 Äthylform 9.
 Äthyl-phenazoniumchlorid 68.
 — phenazoniumfarbstoffe 76.
 — phenol 8.
 — säureblau 11, 99.
 — säureviolett 11, 119.
 — schwarz 12.
 — schwefelsäure 1, 9, 12.
 — sulfhydrat 12.
 — sulfid 12.
 — toluidin 76.
 — vanillin 151.
 — violett 12, 388.
 — weinsäure 12, 74.
 Atome 13.
 Atomizer 689.
 Atomwärme 13.
 Atophan 13.
 Atoxyl 13.
 Atrabilin 13.
 Atropin 13, 14.
 — methylbromid 14.
 Atropinum methylobromatum 14.
 Attritin 14.
 Ätz-alkalien 14.
 — baryt 14, 177.
 — bordeaux 14.
 — braun 14.
 — farben 14.
 — gelb 14.
 — grün 14.
 — kalk 14.
 — orange 14.
 — rot 14.
 — weiß 568.
 Aubépine 14.
 AUERBrenner 207, 212.
 — Brennstoffkosten 268.
 — Brennstoffverbrauch 268.
 — Lichtstärke 268.
 AUER-C-Brenner 211, 228, 229, 230.
 — Licht 14, 207.
 Aufbereitung der Erze 14.
 Auftrieb-Schwimmverfahren 38.
 Augen auf 748.
 Auracin 39.
 Auramin 40, 315, 388.
 Aurantia 40.
 Aurantiazeenöle 40.
 Aureol 40.
 Aurin 40, 41.
 Aurochin 41.
 Auronal-blau 41.
 — braun 41.
 Auronaldruck-blau 41.
 — braun 41.
 — gelb 41.
 — grün 41.
 — schwarz 41.
 Auronal-farbstoffe 41.
 — gelb 41.
 — grün 41.
 — orange 41.
 — schwarz 41, 42.
 — schwarzbraun 42.
 Aurophehin 42, 64.
 Auroposphin 42.
 Ausbleichverfahren 42.
 Auslaugeapparate 42.
 Ausputz 433.
 Außen-beleuchtung 219.
 — lampen 231.
 Australien, Bleiproduktion 653.
 Autan 42, 179.
 Autochrom-blau 42.
 — braun 42.
 — farbstoffe 42, 101.
 — gelb 42.
 — grau 42.
 — Platte 42.
 — rot 42.
 — Verfahren (LUMIÈRE) 42.
 Autogene Metallbearbeitung 42.
 — Schweißung 42, 43.
 Autogenes Schneiden 42, 51.
 Autoklav 53.
 Autol-echtorange 60.
 — farbstoffe 60.
 — orange 60.
 — rot 60, 61, 113.
 Automobillagermetall 61.
 Automors 61.
 Autoxydation 61.
 Auxilium medici 61.
 Auxolin 61.
 Aventuringlas 61.
 AVOGADROSche Hypothese 61.
 Azarin 92.
 Azide 61.
 Azidin-blau 62, 186, 322, 333, 360.
 — bordeaux 62.
 — braun 62, 63, 312.
 — brillantblau 63.
 — brillantrot 63.
 Azidinecht-blau 63.
 — gelb 63.
 — orange 64.
 — rot 64, 312, 325.
 — scharlach 64.
 — schwarz 64.
 Azidin-farbstoffe 62.
 — gelb 64, 65.
 — grün 65, 360.
 — karbon 65.
 — orange 65, 66.
 — purpurin 66, 318.
 — reinblau 66, 312, 388.
 — scharlach 66.
 — schwarz 66, 67.

- Azidin-violett 67, 325, 752.
 – wollblau 68, 323.
 Aziminoverbindungen 85.
 Azin-blau 68.
 – farbstoffe 68.
 – grün 76, 77.
 Azoalizarin-bordeaux 77.
 – carmoisine 77.
 – farbstoffe 77.
 – gelb 77.
 – orange 77.
 – rot 77.
 – schwarz 77, 342.
 Azobenzol 77, 119, 316, 376, 377.
 – sulfosäure 77.
 Azo-blau 82, 360.
 – bordeaux 82.
 – brillantcarmin 82.
 – cardinal 82.
 – carmin 75, 82.
 – chromblau 82, 83, 116, 117.
 – cochenille 83.
 – coccin 83.
 – corallin 83, 114.
 – corinth 83.
 – dermin 83.
 – diphenylblau 83.
 Azodolen 84.
 Azo-dunkelgrün 84.
 – echtblau 84.
 – echtviolett 84.
 – eosin 84, 98.
 Azofarbstoffe 84.
 – basische 95.
 – beizenziehende 100.
 – direktfärbende 95.
 – nachchromierbare 100.
 – saure 95, 96.
 – unlösliche 95.
 Azoflavin 97, 113, 114, 117.
 – fuchsin 75, 99, 114.
 Azogen-braun 114.
 – rot 114.
 Azo-grenadin 98, 114, 117.
 – grün 114.
 – gruppe 84.
 Azoimid-ammonium 708.
 – natrium 708.
 Azo-litmin 114.
 – mauve 115.
 Azomerino-blau 115.
 – dunkelblau 115.
 – schwarz 115.
 Azo-navyblau 115.
 – orange 112, 115.
 – orangegelb 115.
 – orseille 115.
 – patentschwarz 115.
 – phenin 74, 79.
 – phloxin 115.
 Azophor 112, 115.
 – blau 115, 320.
 – orange 115.
 – rosa 116.
 – rot 86, 116.
 – schwarz 116.
 Azo-phosphin 96, 116.
 – rosa 112, 116.
 – rot 116.
 – rubin 116.
 Azosäure-blau 99, 116, 117.
 – braun 117.
 – carmin 117.
 – farbstoffe 116.
 – fuchsin 117.
 – gelb 97, 117.
 – rot 117.
 – rubin 83, 116, 117.
 – schwarz 117.
 – violett 117.
 Azo-schwarz 112.
 – toluole 117, 118.
 – violett 320.
 – walkgelb 118.
 – walkrot 119.
 – wollblau 119.
 – wollviolett 119.
 Azoxy-azo-distilbentetra-sulfosäure 63.
 – azo-stilbendisulfo-säure 110.
 – benzol 77, 119, 376.
 Azo-xylole 120.
 – zyanin 120.
 Azurolblau 120.
- B.**
- Babbitts Metall 121.
 Bablah 121.
 Bacillus viscosus 520.
 Backenquetschen 19.
 Backpulver 121.
 Bactiform 122.
 Baden, Bierbesteuerung 526.
 – Biererzeugung 533.
 – Brauereien 533.
 – Braustoffverbrauch 533.
 Bäder, adstringierende 126.
 – aromatische 124, 125, 126.
 – einhüllende 126.
 – ELBSche 127.
 – galvanische 122.
 – künstliche 124.
 – medizinische 122.
 – natürliche 123.
 – QUAGLIOSche 127.
 – reizmindernde 126.
 – SANDOWSche 127.
 – SARASONSche 127.
 – ZUCKERSche 127.
 – zusätze 126.
 Bade-schlamm 126.
 – schwämme, Bleichung 671.
 Bahia-Copaivabalsam 148.
 Bain de Barège 125.
 Bakelisor 131, 132.
 Bakelit 129, 133.
 Bakterien 134.
 Balata 134.
 Baldriansäure 134, 429.
 Ballistit 134.
 Ballon-amme 142.
 – füllplätze 137.
 Ballongase 134.
 – Diffusion 139.
 – Eigenschaften 139.
 Ballonstoffe 139.
- Ballonstoffe, Altern 144.
 – Eigenschaften 140.
 – Gasdurchlässigkeit 143.
 – Gasverlust 142.
 – Gewicht 140.
 – Prüfung 141.
 – Wärmedurchlässigkeit 143.
 – Zerplatzdruck 143.
 – Zerplatzfestigkeit 141, 142.
 – Zerreißfestigkeit 140, 141, 142.
 Balsame 144, 147, 149.
 Bamagzünder 243, 244.
 Bandseparator 32.
 Barbados-Aloe 157.
 Barbitursäure 167, 665.
 Bardella 168.
 Barilla 168.
 Barium 168.
 – acetat 170.
 – borate 743.
 – carbid 173, 176, 177.
 – carbonat 168, 169, 170, 174, 177, 181, 184.
 – chlorat 170.
 – chloratum 171.
 – chlorid 168, 170, 171, 174, 175, 184.
 – cyanid 173, 177.
 – fluorid 174.
 – hydrat 174.
 – hydroxyd 168, 170, 177.
 – hyperoxydatum 178.
 – manganat 174.
 – metaborat 743.
 – nitrat 174, 175, 184.
 – nitrit 175.
 – oxalat 174.
 – oxyd 168, 175, 177, 178.
 – oxyde 175.
 – oxydhydrat 175, 177.
 – percarbonat 179.
 – peroxyd 178.
 – phosphat 174.
 – platincyanür 184.
 – saccharat 170.
 – salicylat 184.
 – silicat 613.
 – sulfat 168, 169, 170.
 – sulfid 170, 171, 172, 174, 177, 178, 180, 182.
 – sulfuratum 182.
 – superoxyd 174, 175, 176, 177, 184, 662.
 – superoxydhydrat 663.
 – thiosulfat 183.
 Bariumverbindungen 169.
 – Bestimmung 169.
 – Statistisches 184.
 – Vorkommen 169.
 Bariundum 176, 184.
 Bärlappsamen 184.
 Barol 184.
 Barras 163, 165.
 BARTLETT-Prozeß 596, 649.
- BARTLETTS-Bleiweiß 696, 717.
 Barutin 184.
 Baryt 175, 176, 185, 589.
 – salze 185.
 – weiß 184, 185, 538.
 Basen 185.
 Basicin 185.
 – öl 185.
 Basicinum siccum 185.
 Basilen-blau 185.
 – braun 185.
 – farbstoffe 185.
 – gelb 185.
 – grün 185.
 – rot 185.
 – schwarz 185.
 – violett 185.
 Basische Farbstoffe 185.
 Basler Blau 76, 185.
 Basol 186.
 Bassoragummi 186.
 Bassorin 156, 186.
 Bastseife 186.
 Bathmetall 186.
 Batikdruck 186.
 Batteriekohlen 186.
 Bäuchen 186, 658, 660.
 Baum-Kopal 160.
 – öl 186.
 – wachs 186.
 Baumwoll-azofarbstoffe, substantive 102.
 – blau 186, 187, 201, 202, 541.
 – braun 187, 323.
 Baumwolle 187.
 – Ausbeute 193.
 – Egrenieren 194.
 – Entkernen 194.
 – Exporthäfen 189.
 – Handel 200.
 – kurzstaplige 196.
 – langstaplige 196.
 – Literatur 201.
 – Pflücken 193.
 – Preise 199, 200.
 – Pressen 195.
 – Qualitäten 192.
 – Schädlinge 193.
 – Stapel 196.
 – Statistik 199.
 – Verwendung 199.
 Baumwollfärberei 201.
 Baumwollfaser, chemische Eigenschaften 197.
 – Gewinnung 193.
 – physikalische Eigenschaften 195.
 Baumwoll-frucht 194.
 – gelb 105, 201, 342.
 – kapsel 194.
 – korinth 201.
 – lichtblau 202.
 – orange 202.
 – pflanze 188, 189 192.
 – purpur 202, 203.
 – rot 202, 203, 388.
 – rubin 204.
 – samenöl 195, 204,
 – scharlach 204.
 – schwarz 204.

- Baumwollwachs 197.
 Bauxit 204.
 Bayern, Bierausfuhr 534.
 – Bierbesteuerung 526.
 – Biereinfuhr 534.
 – Biererzeugung 533.
 – Brauereien 533.
 – Braustoffverbrauch 533.
 Baykofäden 204.
 Bayrischblau 204.
 Bay-Rum 204.
 Bdellium 152, 204.
 BECHSTEIN-Photometer 264, 265.
 Beckerit 167.
 Bedil 582.
 Behenolsäure 204.
 Behensäure 205.
 – äthylester 205.
 – chlorid 205.
 Beinschwarz 205.
 Beisubstanzen 145.
 Beizen 205.
 – gelb 100, 206.
 – farbstoffe 206.
 Beleuchtung 206.
 – angewandte 269.
 – Anlagen, Berechnung 272.
 – elektrische 275.
 – elektrische, Literatur 300.
 – Fernöffner 241.
 – im Freien 223.
 – Lampenanordnung 274.
 – Literatur 232.
 – senkrechte 270.
 Beleuchtungs-gesetze 270.
 – gläser 216, 229.
 – körper 218, 232.
 – kurven 270.
 – stärke 260.
 Beleuchtung, wagrechte 270.
 Belgien, Bierausfuhr 534.
 – Bierbesteuerung 527.
 – Biereinfuhr 534.
 – Biererzeugung 533.
 – Bierkonsum 534.
 – Bleiproduktion 653, 655.
 – Brauereien 533.
 – Braustoffverbrauch 533.
 – Hopfenanbau 530.
 Belgische Biere 509.
 Belloform 300.
 Benedict-Nickel 300.
 Benalin 301.
 – blau 301.
 Bengalisches Feuer 301.
 Bengalrosa 301.
 Benguela-Kopal 161.
 Benin-Kopal 161.
 Benoidgas 250, 368.
 Benzacelin 301.
 Benzalchlorid 301, 302, 326, 327.
 Benzaldehyd 11, 13, 158, 301, 304, 306, 311, 326, 359, 360, 391, 392, 398.
 – Eigenschaften 303.
 – Reinigung 303.
 – sulfosäure 304, 311.
 Benzalgrün 311.
 Benzamid 386.
 Benzamin-Azoblau 312.
 – Azorot 312.
 – blau 312.
 – braun 312.
 – echtgelb 312.
 – echtrot 312.
 – farbstoffe 312.
 – gelb 312.
 – reinblau 312.
 – violett 312.
 Benzanilid 312.
 Benzanthren 313.
 Benzanthron 312.
 – chinolin 314.
 – sulfosäure 313.
 Benz-azurin 108.
 – eugenol 390.
 – harze 145.
 – hydrol 314.
 Benzidin 62, 64, 65, 66, 67, 78, 85, 90, 94, 103, 105, 106, 107, 108, 109, 111, 112, 116, 119, 201, 202, 204, 206, 312, 315, 319, 323, 324, 325, 359, 360, 376, 387, 389, 390.
 – derivate 317.
 – disulfosäure 318, 389.
 – sulfat 317, 318, 319, 321.
 – sulfon 316, 319.
 – sulfondisulfosäure 103, 318, 319.
 – sulfonsulfosäure 318, 319.
 – sulfosäure 77, 109, 318.
 – tetrasulfosäure 318, 319.
 – trisulfosäure 318, 319.
 Benzil 322.
 Benzin 43, 321, 672.
 – Dochtbrenner 258.
 – flamme 45.
 Benzinglühllicht 208.
 – dochtbrenner 257.
 – lampe 257.
 Benzin-hängelicht-brenner 258, 259.
 – Heizwert 252.
 – lampe 252, 262.
 Benzinoforn 322.
 Benzin-seife 322.
 – stehlichtbrenner 258.
 – Verdampfungswärme 252.
 Benzo-azurin 320, 322, 323.
 – blau 323.
 – bordeaux 323.
 – braun 323.
 – bronze 323.
 Benzochrom-braun 324.
 – schwarz 324.
 – schwarzblau 324.
 Benzocyanin 324.
 Benzodunkel-braun 324.
 – grün 324.
 Benzoe 157, 324.
 Benzoecht-blau 324.
 – farbstoffe 324.
 – gelb 105, 324.
 – grau 324.
 – orange 105, 324.
 – rosa 107, 327.
 – rot 107, 325.
 – scharlach 107, 325.
 – schwarz 325.
 – violett 325.
 Benzoeharz 325, 345.
 Benzoessäure 8, 145, 151, 157, 158, 302, 325, 334, 348, 386, 389, 540, 541.
 – anhydrid 327, 330.
 – benzoeresinolester 158.
 – benzylester 150, 151.
 – borneolester 752.
 – Calciumsalz 361.
 – Chlorierung 330.
 – Eigenschaften 329.
 – ester 159.
 – Lithiumsalz 329.
 – Magnesiumsalz 329.
 – medizinische Anwendung 329.
 – methylester 326, 330.
 – Natriumsalz 329.
 – Nitrierung 330.
 – peruresinotannolester 150.
 – Salze 329.
 – siarresinotannolester 158.
 – Sublimation 326, 328.
 – sulfinid 346.
 Benzoessulfinsäure 344.
 Benzoflavin 359.
 Benzoform-blau 359.
 – bordeaux 359.
 – braun 359.
 – farben 359.
 – gelb 359.
 – orange 359.
 – rot 359.
 – scharlach 359.
 – violett 359.
 Benzo-grau 317, 359.
 – grün 359.
 Benzoin 321, 359.
 – blau 360.
 – braun 360.
 Benzoinindigoblau 360.
 Benzoin-dunkelgrün 360.
 – echtrot 360.
 – farbstoffe 360.
 – gelb 360.
 Benzokupferblau 360.
 Benzol 158, 303, 321, 329, 360, 381, 386, 387.
 – abkömmlinge 369.
 – Analyse 365.
 – azodimethylanilin 60.
 – Bromierung 370.
 – Bromtitration 366.
 – Chlorierung 369.
 – disulfochlorid 383.
 – disulfonamid 383.
 Benzol-disulfosäure 382.
 – Eigenschaften 365.
 – Entdeckung 360.
 – flamme 45.
 – Gewinnung 362.
 – Giftigkeit 365.
 – glühlichtlampe 257.
 – Heizwert 252.
 Benzollicht-blau 385.
 – bordeaux 108.
 – braun 385.
 – eosin 385.
 – farbstoffe 385.
 – gelb 385.
 – orange 385.
 – rot 108, 385.
 – rubin 108, 386.
 – scharlach 386.
 Benzolinar 386.
 Benzol, Jodierung 371.
 – lampen 259, 368.
 Benzollicht, Brennstoffkosten 269.
 – Brennstoffverbrauch 269.
 – Lichtstärke 269.
 Benzol-motor 367.
 – pikrat 365.
 – Preise 368, 369.
 – preßlicht 208.
 – Produktion 369.
 – Reduktion 385.
 – Reinigung 364.
 – Schwefelkohlenstoffbestimmung 367.
 – Schwefelsäuretest 367.
 – Siedepunktsbestimmung 365.
 – Statistik 368.
 – sulfinsäure 381.
 – sulfochlorid 310, 381, 382.
 – sulfonamid 382.
 Benzolsulfosäure 6, 341, 381.
 – Natriumsalz 386.
 – Nitrierung 383.
 Benzol, Synthese 361.
 – Thiophenbestimmung 367.
 – thiophenfrei 365.
 – Verdampfungswärme 252.
 – Verwendung 367.
 – wäscher 363.
 Benzo-marineblau 386.
 – naphthol 386.
 – neublau 386.
 – neurot 386.
 – nitrit 327, 386.
 Benzonitrol 387.
 – bordeaux 387.
 – braun 387.
 – farbstoffe 387.
 – schwarz 387.
 Benzo-olive 317, 387.
 – orange 106, 317, 342, 387.
 Benzophenon 314, 387.
 Benzo-purpurin 94, 106, 107, 320, 388.
 – reinblau 388.
 – rhodulinrot 388.

- Benzo-rot **388**.
 – rotblau **389**.
 – rubin **389**.
 – salin **389**.
 – scharlach 107, **389**.
 – schwarzblau 318, **389**.
 – stahlblau **390**.
 Benzozol **389**.
 Benzo-tiefschwarz **390**.
 – trichlorid 302, 326, 327, 330, 390.
 – violett **390**.
 Benzoyl-acetylperoxyd 391.
 – anilin 312.
 – chlorid 329, 387, 389, 390, 665.
 – eugenol **390**.
 – guajacol 389.
 Benzoylieren 390.
 Benzoyl-I-Säure 105, 108, 385.
 – kresol 310.
 – salicylsäure 389.
 – salicylsäuremethyl-ester 389.
 – superoxyd **390**, 664, 673.
 – wasserstoff 301.
 Benzozon **391**.
 Benzylacetat **391**.
 Benzylalkohol 151, 301, **391**.
 – Anwendung 392.
 – Eigenschaften 392.
 – glykosid 392.
 – Phenylurethan 392.
 – Phthalsäureester 392.
 Benzyl-anilin 303 392.
 – benzoat 391.
 – blau 393.
 – bordeaux 393.
 – chlorid 96, 301, 327, 382, 388, 391, 392, 393.
 – farbstoffe **392**.
 – grün 393.
 Benzylidenmethylhomo-piperonylamin 398.
 Benzyl-rot 393.
 – salicylat 391.
 – säureschwarz 393.
 – schwarz 393.
 – violett **393**, 575.
 Berbamin 393.
 Berberin 393, 398.
 Berberinal 393, 394.
 Berberiniumhydroxyd 394.
 Berberin-jodid 394.
 – salze, Anwendung 395.
 Berberisalkaloide **393**.
 Berberitzengelb 399.
 Bergamottöl 399.
 Berg-blau 399.
 – erz 15.
 – grün 399.
 – pech 399.
 – talg 399.
 – teer 399.
 – wachs 399.
 Berieslungskühler 480.
 Berliner-blau 399, 576.
 Bier 428.
 Berliner Weißbier 507, 517, 518.
 Bernstein 166, 399.
 Bernsteinsäure 147, 165, 166, 399, 481.
 – anhydrid 400.
 – Bariumsalm 400.
 – Calciumsalz 399.
 – Darstellung 400.
 – Eisensalz 399.
 – Nachweis 400.
 – Natriumsalz 399.
 – Salze 399.
 – santalylester 401.
 – succinoresinolester 167.
 – Vorkommen 399.
 Beryll 401, 405.
 – erde 401, 402.
 Beryllium **401**.
 – acetat 402, 403, 405.
 – acetylacetonat 401, 403.
 – alkylate 403.
 – aluminiumsilicat 401.
 – äthyl 403.
 – bromid 404.
 – carbid 403.
 – carbonat 403.
 – chlorid 401, 402, 404.
 – chlorid-Ammoniak 404.
 – Darstellung 402.
 – fluorid 402, 405.
 – hydroxyd 404.
 – jodid 404.
 – Literatur 405.
 – natriumfluorid 402.
 – nitrat 404, 405.
 – oxalat 404.
 – oxyd 401, 404.
 – phosphate 404.
 – Preise 405.
 – propyl 403.
 – sulfate 404.
 – sulfid 405.
 Berylliumverbindungen 403.
 – Analyse 403.
 – Darstellung 402.
 – Reinigung 402.
 Beryllium, Vorkommen 401.
 – Verwendung 405.
 – Wertigkeit 401.
 Bescherer 20.
 Betain **405**.
 – Analyse 406.
 – chlorid 406.
 – perjodid 406.
 Betalysol 406.
 Betaminblau **406**.
 Beta-Sulfopyrin **406**.
 Betol **407**.
 Beton 407.
 BETTS-Prozeß 638.
 Betulase 343.
 Bicarbonat **407**.
 Bichromate 407.
 Bichromin-blau **407**.
 – grün **407**.
 Biderrymetall 407.
 Biebricher 'Patent-schwarz 407.
 – Säureblau 407.
 – Säurefarbstoffe **407**.
 – Säurerot 407.
 – Säureschwarz 407.
 – Säureviolett 407.
 – Scharlach 81, 98, **407**.
 – Scharlach medicinale **407**.
 Bienenwachs 408, 724.
 Bier **408**.
 – Abfüllanlage 514.
 – Abfüllapparat 513.
 – Abziehen 513.
 – Albumosengehalt 516.
 – Alkoholgehalt 516, 523.
 – Aschebestimmung 524.
 – Ausfuhr 532, 533, 534.
 – Ausstoßvergärungsgrad 500.
 – Bakterientrübung 519.
 – Berliner 428.
 – Bestandteile 516.
 – Besteuerung 525, 526.
 – biologische Untersuchung 525.
 – Bittergeschmack 519.
 – böhmische 413.
 Bierbrauerei 458.
 – Abläutern 470.
 – Brauwasser 410.
 – Bruchbildung 497.
 – Gärführung 487, 492.
 – Gärung 487.
 – Gärungsstadien 494.
 – Gerstenverbrauch 418.
 – Hauptgärung 481, 489, 491.
 – Hefe 481.
 – Hopfengabe 474.
 – Klärmittel 507.
 – Literatur 535.
 – Maischen 463.
 – Maischpraxis 467.
 – Nachgärung 489, 498.
 – Rohmaterialien 410.
 – Statistisches 530.
 – Sudhausausbeute 476.
 – Sudprozeß 460.
 – Untergärung 489.
 – Weichwasser 415.
 – Wirtschaftliches 525.
 – Würzeziehen 470, 472.
 – Zeuggeben 492.
 Bier, Brotgeschmack 516, 519.
 – Dextrinbestimmung 524.
 – Dortmunder 414.
 – Druckregler 513.
 Biere, belgische 509.
 – englische 509.
 Bier, Einbecker 409.
 – Einfuhr 532, 533, 534.
 – Einfuhrzölle 526.
 – Eiweißbestimmung 524.
 – Eiweißgehalt 516.
 – Eiweißtrübung 520.
 – Endvergärung 524.
 Bier, Endvergärungsgrad 499, 500.
 – erzeugung 533.
 – Extraktgehalt 516.
 – Extraktbestimmung 523.
 Biere, Zusammensetzung 517.
 Bier, Fabrikatssteuer 525.
 – fadenziehendes 520.
 – Farbfehler 519.
 – Fassen 497, 503.
 – Fehler 518.
 – Forschungsinstitute 410.
 – Gärkellerschwand 516.
 – Geläger 498.
 – Geschichtliches 408.
 – Geschmack 467.
 – Geschmacksfehler 519.
 – Geschmacksprobe 525.
 – Geruchsfehler 519.
 – Glutintrübung 520.
 – Glyceringehalt 517.
 – Halbfabrikatssteuer 525.
 – Haltbarkeitsprobe 525.
 – Hausgeschmack 510, 519.
 – hefe 481.
 – Hefengeschmack 519.
 – Hefentrübung 520.
 – Herstellung 431.
 – Hopfenharztrübung 520.
 – Jahresverbrauch 532.
 – Jodprobe 524.
 – Kellergeschmack 510, 519.
 – Kleistertrübung 520.
 – Kohlensäuregehalt 516.
 – Konservierungsmittel 525.
 – Konsum 533.
 – Krankheiten 518.
 – krankheitshefen 486.
 – Lagerkeller 510.
 – Lagerkellerschwand 516.
 – Lagertanks 510.
 – Lagerzeit 513.
 – langes 520.
 – leerer Geschmack 519.
 – Lehrinstitute 410.
 – Metalitrübung 520.
 – Mineralstoffgehalt 517.
 – Moicheln 510.
 – Münchener 414.
 – Nachgärung 507, 510.
 – obergäriges 513.
 – Obergärung 504.
 – Parfümgeschmack 519.
 – Pasteurisieren 515.
 – Pasteurisiergeschmack 516.

- Bier, Pechgeschmack 510, 519.
 — Pilsener 413, 428.
 — Rohmaterialsteuer 525.
 — Rohstoffuntersuchung 520.
 — Säurebestimmung 524.
 — Säuregehalt 516.
 — saurer Geschmack 519.
 — schaler Geschmack 519.
 — schlechte Schaumhaltigkeit 519.
 — schleimiges 520.
 — schwand 516.
 — sommerranziger Geschmack 519.
 — Spunden 512.
 — Stammwürze 524.
 — steuer 525.
 — Süßmittelbestimmung 524.
 — Tintengeschmack 519.
 — trübungen 519.
 Biertypen 517.
 — Belgische 518.
 — Englische 518.
 — obergärige 507, 518.
 — untergärige 517.
 Bier, überständiges 512.
 — Untergärung 489.
 — Untersuchung 523.
 — Verbrauch 532, 533.
 — Vergärungsgrad 499, 513.
 — Zurückkühlen 503.
 Bilatin 535.
 Bildungswärme 535.
 BILLWILLERS Acetylenbrenner 248.
 Bimsstein 535.
 — seife 535.
 Bindemittel 535.
 Biocitin 535.
 Bioferrin 535.
 Bioglobulin 536.
 Biomalz 536.
 Bioson 536.
 Biox-bäder 128.
 — Sauerstoffbad 536.
 — Zahnpasta 536.
 Biphenol 536, 537.
 Biphenoxyd 537.
 Biphenyl 365, 536.
 Biphenylenoxyd 536, 537.
 Birkenholztee 537.
 Birmingham-Metall 537.
 — Platina 537.
 Birmit 167.
 Birnenäther 537.
 Birotation 537.
 Bisabol-Myrrhe 155.
 Bismal 537.
 Bismarckbraun 85, 96, 323, 537.
 Bismolan-Suppositorien 538.
 Bismon 538.
 Bismutose 538.
 Bistraminbraun 538.
 Bisulfat 538.
 Bisulfit 538, 669.
 Bittermandelöl 301, 538.
 — grün 303.
 Bitter-salz 412, 415, 538, 673.
 — stoff 165.
 Bitumen 538.
 Bixin 538.
 Black boy gum 156.
 Black Hypo 718.
 Blackley Blue 538.
 Blakerzünder 239.
 Blanc de baleine 538.
 — de fard 538.
 — de Meudon 538.
 — de neige 538.
 — d'Espagne 538.
 — de Troyes 538.
 — fixe 179, 538, 696.
 Blankit 538, 669, 677, 678.
 Blankoblech 300.
 Blattaluminium 540.
 Blättchenpulver 540.
 Blätterkohle 763.
 Blatt-gold 539, 540.
 — grün 539.
 — metalle 539.
 — silber 540.
 — zinn 540.
 Blau 540, 541, 570.
 Blaudium 541.
 Blaumentwickler 541.
 Blaugas 43, 541.
 — flamme 44.
 Blauholz 541.
 — Appretieren 548.
 — baum 543.
 — Baumwolldruckerei 568.
 — Baumwollfärberei 564.
 — Baumwollstückfärberei 567.
 — dampfschwarz 569.
 — Diffusionsverfahren 552.
 — ersatz 67.
 Blauholzextrakt 543.
 — bereitung 551.
 — Import 561.
 Blauholz, Extraktionsapparat 554.
 — Extraktionsverfahren 552.
 Blauholzextrakt, Oxydation 556.
 — oxydierter 560.
 — unoxydierter 559.
 — Untersuchung 558.
 — Verfälschung 560.
 — Wertbestimmung 558, 560.
 Blauholzfärberei, 563.
 — Literatur 580.
 Blauholz, Fermentation 548.
 — grau 566.
 — Hobelspäne 547.
 — Import 561, 562, 563.
 — Kochverfahren 552.
 — lange Mahlung 547.
 — Lederfärberei 580.
 — Oxydation 548.
 Blauholz, oxydiertes 560.
 — Pulver 547.
 — schwarz 567.
 — schwarzlacke 572.
 — Seidenfärberei 576.
 — Statistik 561.
 — Strohfärberei 580.
 — Untersuchung 558.
 — Wollfärberei 573.
 — Zerkleinerung 545.
 — Verarbeitung 545.
 Blau-öl 376, 580.
 — säure 301, 314, 580.
 — schwarz 580.
 Blechdruck 580.
 — farbe 80.
 Blei 580, 703.
 — acetat 707, 708.
 — antimoniat 697.
 — antimonlegierungen 657.
 — arsenat 707.
 — arsenit 707.
 — azid 708.
 — belgische Probe 585.
 — bichromat 710.
 — borat 708.
 — boratgläser 708.
 — carbonat 589, 708.
 — carbonat, neutrales 696, 708.
 Bleichanlage 665.
 Bleichen 658, 671.
 — irische Methode 659.
 Bleicherde 657, 673.
 Bleicherei 658.
 — Literatur 679.
 Bleichloride 708.
 Bleichmittel 660.
 — adsorbierende 670.
 — oxydierende 660.
 — reduzierende 668.
 Bleichromat 140.
 — basisches 710.
 — neutrales 710.
 Blei, Eigenschaften 580.
 — Elektrolytische Bestimmung 587.
 — Entsilberung 637.
 — erde 583.
 Bleierze, geologisches Vorkommen, 583.
 — kontakt-metamorphe Lagerstätten 583.
 — Probieren 585.
 — Verkaufsformeln 656.
 — zinkreiche 649.
 Bleierzformation, barytische 584.
 — carbonspätige 584.
 — kiesige 583.
 Bleierz-gänge 583.
 — lager, epigenetische 584.
 — stöcke, epigenetische 584.
 Bleiessig 679.
 — Volumgewicht 686.
 Bleifarbe, braune 703.
 Bleifarben 680.
 — gelbe 696.
 — Gesetzgebung 693.
 — Hygienisches 693.
 Bleifarben, Literatur 703.
 — weiße 696.
 Blei, Fertigraffination 637.
 — folie 703.
 — Freiburger Probe 586.
 — Geschichtliches 582.
 — Gewichtsanalyse 586.
 Bleigewinnung 587.
 — Arbeiterleistung 626.
 — besondere Aufarbeitungsverfahren 646.
 — Englischer Prozeß 590.
 — englisches Verfahren 591.
 — Erzschnelzen 620.
 — Flammofenprozesse 590.
 — Flintshireprozeß 591.
 — Flugstaubkondensation 641.
 — Goldverlust 641.
 — Hochofenbetrieb 611.
 — Hochöfenkonstruktionen 615.
 — HUNTINGTON-HEBERLEIN-Verfahren 598, 625.
 — im Harz 632.
 — in Australien 631.
 — in Binsfeldhammer 627.
 — in Freiberg 632.
 — in Friedrichshütte 625.
 — in Nordamerika 629.
 — in Trail 628.
 — Kärntener Prozeß 590.
 — Nebenprodukte 632.
 — Niederschlagsarbeit 587.
 — Ofenleistungen 626.
 — Röstprozeß 597.
 — Röst- und Reaktionsarbeit 588, 593.
 — Röst- und Reaktionsverfahren 587.
 — Röst- und Reduktionsarbeit 588, 625.
 — Röst- und Reduktionsverfahren 587, 596.
 — Röstung 597.
 — Röstvorrichtungen 600.
 — Schachtofenbetrieb 611.
 — Schlacke 625.
 — Schlackenentfernung 621.
 — Silberverlust 640.
 — Tarnowitzer Prozeß 591, 592.
 — Verluste 640.
 — Windröstung 605.
 — Zwischenerzeugnisse 583.
 Blei-glanz 582, 584, 717.
 — glasur 703.
 — glätte 689, 697, 709, 710, 711, 712.
 — haltige Bronze 703.
 — haltiges Messing 703.
 — hornertz 708.

- Blei-hydroxyd 696, 697, 712.
 — hyperoxyd 713.
 — krankheit 652.
 — Lösungsmittel 581.
 — Literatur 657.
 — Maßanalyse 587.
 — metaphosphate 715.
 — nitrat 301, 697, 707, 708, 710.
 — nitrit 711.
 — orthophosphat 715.
 — orthoplumbat 702.
 — oxalat 711.
 — oxychlorid 696, 709, 710.
 — oxyd 392, 611, 697, 702, 708, 710, 711.
 — Oxydationskessel 698, 700.
 — oxyd, Darstellung 697.
 — oxyd, Muffelofen 698.
 — oxyd, Pfannenofen 701.
 — pflaster 703.
 — phosphat 715.
 — Preise 653, 656, 657.
 Bleiprobe, amerikanisches Verfahren 586.
 — belgische Probe 585.
 — Cyankaliumschmelze 586.
 — Freiburger Probe 586.
 — Niederschlagsprobe 585.
 — Oberharzer Pottaschenprobe 586.
 — trockene 585.
 Bleipyrophosphat 715.
 Bleiraffination 633, 634, 635.
 — Arbeitsweise 636.
 — elektrolytische 638.
 Blei-raffinierofen 635, 636.
 — Reduktionsprobe 586.
 — röhren 651.
 — schlacken, Zusammensetzung 613.
 — schnee 716.
 — Schweißen 46.
 — silicate 611, 715.
 — soldaten 651.
 — sorten 654.
 — Statistisches 654.
 — stein 587, 611, 623, 624.
 Bleistifte **704**.
 — Fabrikation 704.
 Blei-suboxyd 711.
 — subsulfit 696.
 — sulfat 586, 589, 611, 649, 696, 716.
 — sulfate, basische 696, 717.
 — sulfid 611, 646, 717.
 — sulfit 718.
 — superoxyd 305, 315, 702, 703, 713, 714.
 — thiosulfat 718.
 — verbindungen **707**.
 — vergiftung, 652, 694.
 — vergiftungen, Literatur 695.
 — Verunreinigungen 581.
 — Verwendung 651.
 Blei-vitriol 582, 583, 716.
 — Vorkommen 582.
 — Vorraffination 633.
 Bleiweiß 651, 680, 709.
 — Analyse 691.
 — Ausfuhr 692.
 — BISCHOFsches Verfahren 689.
 — Darstellung 680.
 — Deckkraft 691.
 — Deckkraftbestimmung 691.
 — deutsches Kammerverfahren 681.
 — Eigenschaften 690.
 — Einfuhr 692.
 — elektrochemisches Verfahren 689.
 — englisches Verfahren 688.
 — fabrikation, Verordnungen 695.
 — fabriken 692.
 — Fällungsverfahren 685.
 — Formel 680.
 — französisches Verfahren 684, 685.
 — hebräisches Verfahren 688.
 — holländisches Verfahren 681.
 — Klagenfurter Verfahren 681.
 — MILD-Prozeß 689.
 — nasses Verfahren 685.
 — Niederschlagsverfahren 685.
 — Produktion 692.
 — sorten 692.
 — sublimiertes 696, 717.
 — ungiftiges 696.
 — Verpackung 693.
 — Verschnittmittel 693.
 — Verunreinigungen 691.
 — Verwendung 691.
 — Wassergehalt 691.
 — Weltkonsum 692.
 Blei, Weltproduktion 653.
 Bleizucker 707.
 — Gehalt 685.
 — Volumgewicht 685.
 Blenal **718**.
 Blitzlichtpulver 718.
 Block-Benzoe 158.
 — Kowrie 161.
 — lack 164.
 Blown oils 718.
 Bluecylinder 684.
 Blut 128, 748.
 Blutan **718**.
 Blütenspat 179.
 Blut-holz 541.
 — holzbaum 543.
 — kohle 670, 718.
 — laugensalz 718.
 — mehl 718.
 — stein **718**.
 Bobbinite 718.
 Bockbier 517.
 Bodenkörper **718**.
 Bogenlampen 278, 300.
 — Betriebskosten 297.
 Bogenlampen, Effektkohlen 284.
 — Effektverbrauch 281.
 — geschlossene 283.
 — Lichtstärke 281.
 — Lichtverteilung 298.
 — Metallelektroden 287.
 — Schaltung 279.
 — Vierschaltung 280.
 — Vorschaltrosselspule 280.
 — Vorschaltwiderstand 280.
 Bogenlicht 719.
 Bogheadkohle 719.
 Böhmen, Hopfenanbau 530.
 Böhmisches Bier 513.
 Bohnermassen **719**.
 — flüssige 725.
 — Kalkulation 726.
 — verseifte 724.
 — Wirtschaftliches 726.
 Bohröl 726.
 Bolaxgummi 153.
 Bologneser Leuchtsteine 169, 726.
 Bolus **726**.
 Bombay-Kopal 160.
 Bombicit 167.
 Bonsors Schwarz 573.
 Bor **727**.
 Boracit 730, 731, 743.
 Boral **751**.
 Borate 751.
 Borax 126, 128, 708, 726, 727, 729, 730, 735, **736**, 746, 751, 755.
 — Anwendung 742.
 — aus Boronatrocalcit 738.
 — aus Borsäure 737.
 — dekahydrat 741.
 — gewöhnlicher 736.
 — kalk 751.
 — oktaedrischer 736, 741.
 — pentahydrat 741.
 — Preise 751.
 — prismatischer 736, 741.
 — Raffinieren 737.
 — Reinigung 736.
 — Verunreinigungen 741.
 — Vorkommen 736.
 — wasserfrei 742.
 Borchlorid 728.
 Bordelaiser Brühe **752**.
 Bordeaux 92, 98, 120, 751, 752.
 — resen 165.
 — Terpentin 164.
 Bor-fluorid 728, 729.
 — fluorwasserstoff 728.
 Boril 748.
 Bor-kalk 730, 731, 738.
 — kristallisiert 728.
 Borneo-Campher 752.
 — Kopal 161.
 Borneol **752**.
 — acetat 752.
 — Bestimmung 754.
 Borneol, Darstellung 753.
 — Eigenschaften 753.
 — ester 752.
 — glykoside 754.
 — methylläther 754.
 Bornyl-acetat 753.
 — anilin 754.
 — chlorid 754.
 — phenylurethan 754.
 Bornyval **754**.
 Borocalcit 729.
 Boroform **755**.
 Borogen **755**.
 Boronatrocalcit 730, 731, 732.
 Borovertin **755**.
 Borsäure 128, 310, 708, 727, **730**, 751, 755.
 — Analyse 735.
 — anhydrid 9, 727, 728, 729, 734, 736.
 — Anwendung 735.
 — äther 736.
 — äthylester 755.
 — bornylester 755.
 — industrie 730.
 Borsten, Bleichung 673.
 Borstickstoff 729.
 Borsyl **755**.
 Bortrioxyd 736.
 Borverbindungen **726**.
 — Statistik 750.
 — Weltproduktion 750.
 Borwasserstoff 135.
 Bosnien, Biererzeugung 533.
 — Braustoffverbrauch 533.
 Boswelliasäure 156.
 Botanybayharz 156.
 Böttgers Grün 755.
 Bougies 755.
 Branntwein 755.
 Brasilien 755.
 Brasil-Kopal 161.
 Brassidinsäure 205.
 Brauereien, Anzahl 533.
 Brauereirohstoffe, Anbau 530.
 — Ausfuhr 530.
 — Einfuhr 530.
 — Ernteertrag 530.
 — Preise 530.
 Brauerste 417.
 — Aschebestimmung 521.
 — Atmung 434.
 — Auflösung 441.
 — Auswuchs 423, 521.
 — Beurteilungseigenschaften 425.
 — Bewertung 425.
 — Bonitierungssystem 425.
 — Dreschen 419.
 — Eigenschaften 420.
 — Einkauf 425.
 — Einfluß der Düngung 418.
 — Einfluß der Witterung 419.
 — Einfluß des Klimas 418.

- Braugerste, Eiweißbe-
 stimmung 521.
 - Eiweißgehalt 425.
 - Extraktbestimmung
 521.
 - Farbe 421.
 - Form der Körner 421.
 - Gelbreife 419.
 - Geruch 421, 521.
 - Glanz 421.
 - Gleichmäßigkeit 425,
 521.
 - Griff 421.
 - Größe der Körner 421.
 - Grünreife 419.
 - Handbonitierung 420.
 - Hektolitergewicht 521.
 - hitzige 445.
 - Keimen 438, 520.
 - Keimenergie 423, 520.
 - Keimfähigkeit 423.
 - „Koppen“ 419.
 - Kornschwere 425.
 - Luftversorgung 435.
 - Mälzen 441.
 - Mehligkeitskoeffizient
 422.
 - Mehlkörper 422, 521.
 - Milchreife 419.
 - Milde des Korns 422.
 - Nachreife 423.
 - Preise 418, 531.
 - Putzen 432.
 - Quellreife 446.
 - Reinheit 421.
 - Reinigung 435.
 - Schwefelung 521.
 - Sortieren 432.
 - Spelzenbeschaffenheit
 421.
 - Tausendkorngewicht
 421, 520.
 - Totreife 419.
 - Überweiche 423, 434.
 - Unterreife 419.
 - Untersuchung 520.
 - Vollreife 419.
 - Vollweiche 437.
 - Wasseraufnahme 433.
 - Wasserbestimmung
 521.
 - Weichdauer 436.
 - Weichen 433.
 - Weichverlust 437.
 - Wertschätzung 420.
 Brau-industrie, wirtschaft-
 liche Bedeutung 534.
 - malz 432.
 Braun **755**.
 - bier 517, 518.
 - harz 167.
 Braunkohle **755**, 763.
 - Analyse 762.
 - Aufbereitung 768.
 - Bildung 756.
 - Brikettfabrikation 770.
 - Eigenschaften 760.
 - Entstehung 756.
 - erdige 759.
 - Gewinnung 763, 766.
 - Klassifikation 758.
 - Literatur 777.
 - Naßpreßanlage 768.
 Braunkohlen-bergbau
 776.
 - briketts, Produktion
 777.
 - industrie, Statistik
 776.
 Braunkohle, Produktion
 776.
 - Rohmaterial 756.
 - Vorkommen 757.
 - Zusammensetzung
 761, 763.
 Braunschweiger Schiffs-
 mumme 517.
 Braunstein 174, 303, 327.
 Brausan-Kohlensäure-
 bäder 128.
 Brausteuer-gebiet, Nord-
 deutsches 526.
 - gesetz 408.
 Braustoffverbrauch 533.
 Brauwasser, aciditätsför-
 dernde Salze 411.
 - aciditätsvernichtende
 Salze 411.
 - Analysen 417, 523.
 - Analysenberechnung
 523.
 BREMER-Licht 276, 284.
 Brenner 47, 48, 51.
 Brennstoffe, flüssige 250.
 - Heizwert 764.
 - Zusammensetzung
 764.
 Brennstoffkosten 268.
 Brenz-catechin 345.
 - traubensäure 13.
 - traubensäurebenzyl-
 ester, Semicarbazon
 392.
 Brikettfabrikation 770.
 - Naßdienst 771.
 - Pressenhaus 775.
 - Trockendienst 774.
 Brikettpresse 772.
 Brilliant-alizarinblau 570.
 - cochenille 98.
 - crocein 98.
 - dianolrot 316.
 - echtblau 108.
 - gelb 42, 89, 106.
 - geranin 107.
 - grün 185.
 - kongo 317.
 - ponceau 98.
 - rhodulinrot 73.
 - schwarz 576.
 Broghan 509.
 Brom 8, 12, 370.
 Bromal 754.
 Brom-behensäure 205.
 - benzanthron 313.
 - benzol 7, 370, 537.
 - kalium 125.
 - oxybenzoesäure 345.
 - salol 343.
 Brönnersäure 318.
 Bronze, bleihaltige 703.
 Broyhan 509.
 Bruch 493.
 - hefen 497.
 BRUCKNER-Roaster 182.
 BRÜNF-Darre 455.
 Bryoidin 159.
 Buchdruckerlettern 657.
 Buckel 774.
 Bulgarien, Biererzeugung
 533.
 - Brauereien 533.
 - Braustoffverbrauch
 533.
 Bunsen-brenner 209.
 - flamme 210.
 - Photometer 263.
 Burmol 669.
 Burseraceen-harze 145.
 - Opoponax 155.
 Bürstenwachs 719.
 Burtonisieren 413.
 BURTON-System 507.
 BUSCH-Kopal 161.
 Butandisäure 399.
 Buttersäure 486.
 Butyrolacton 401.
 C.
 Cadinen 153.
 Calcium-borate 743.
 - brombehensaures 205.
 - carbonat 411, 412.
 - chlorid 9, 124, 171,
 411, 415.
 - dibrombehensaures
 205.
 - jodbehensaures 205.
 - metaborat 743.
 - natriumborat 730.
 - nitrat 174.
 - phosphat 121, 414.
 - plumbat 712.
 - silicat 613.
 - sulfat 124, 411, 613.
 - tetraborat 743.
 Calcutta-Benzoe 158.
 Caldarium 123.
 Callitrolsäure 163.
 Campeche-Campeche
 544.
 - holz 541.
 - hölzer, Preise 562.
 Camphen 166, 754.
 Campherersatzmittel 382.
 Canadabalsam 147.
 Canada, Bleiproduktion
 653.
 Canadin 393, 399.
 Canadinolsäure 147.
 Canadinsäure 147.
 Canadischer Terpentin
 147.
 Canadolsäure 147.
 Candellilawachs 721.
 Caprylsäure 166.
 Carana-Elemi 159.
 Caramel-bier 507, 508.
 - malz 458.
 Carbazol 536.
 - gelb 342.
 Carbol-öl 363.
 - säure 61.
 Carbonylzahl 146.
 Carcellampe 261.
 CARMICHAEL-BRAD-
 FORD-Verfahren 598,
 607.
 Carnaubawachs 720, 724.
 Carre 164.
 CARTER-Verfahren 684.
 Carthagena-Copaivabal-
 sam 148.
 Caesalpinoideenharze
 145.
 Casein 420, 536.
 Cassieblütenöl 392.
 Catechin 345.
 Catechu 576.
 Cellon 141.
 Cellulose 197, 420.
 - industrie 58.
 - kocher 59.
 Cereisen 236.
 Ceresin 720, 721.
 Ceroxyd 208.
 Cerussit 583, 586, 708.
 Cerverbindungen 303.
 Chakazzi 160.
 Chamäleon 666.
 CHARDONNET-Verfahren
 7.
 Charka 194.
 Chicago-blau 320.
 - orange 111.
 Chile, Biererzeugung 533.
 - Brauereien 533.
 - Braustoffverbrauch
 533.
 Chinastroh, Bleichung
 678.
 Chininhydrochlorid 185.
 Chinizarin 314.
 Chinon 79, 316.
 Chinone 69.
 Chinoxaline 69.
 Chios-Mastix 162.
 Chironol 155.
 Chlor 349.
 - acetylchlorid 325.
 Chloral 754.
 Chloramin-gelb 106.
 - grün 110.
 Chlor-aminophenole 101.
 - aminorange 111.
 Chloranil 342.
 Chloranilin 379.
 - sulfosäure 383.
 Chlor-anisidin 113.
 - anthrachinon 313.
 - arsenobehenolsäure
 204.
 - arsinobehenolsäure
 204.
 - äthyl 106.
 Chloration 16, 36.
 Chlor-benzalchlorid 302,
 303, 304.
 - benzaldehyd 302, 303,
 304, 311, 330, 393.
 - benzanthron 313.
 - benzoessäure 330, 332.
 Chlorbenzol 369, 378,
 383, 384.
 - Nitrierung 378, 379.
 - sulfosäure 383, 384.
 Chlor-benzotrichlorid
 330.
 - benzoylchlorid 329.
 - benzylalkohol 304,
 305.

- Chlor-benzylchlorid 304, 305.
 – blei, basisches 696, 697.
 – bleiche 672.
 – calcium 127.
 – chinondiimide 70.
 – dimethylanilin 308.
 Chlordinitrobenzol 204, 378, 379, 380.
 – sulfochlorid 384.
 – sulfosäure 384.
 Chlor-essigsäure 406.
 – hydrin 313.
 Chlorierungsfässer 36.
 Chlor-jod 371.
 – kalium 122.
 Chlorkalk 36, 125, 327, 659, 660, 662, 674, 676, 677, 679, 713.
 – Analyse 661.
 – bäder 125.
 – Wertbezeichnung 661.
 – Zersetzung 661.
 Chlornatrium 123.
 Chlornitrobenzol 318, 370, 376, 378, 379, 380, 384.
 – sulfochlorid 384.
 – sulfonamid 384.
 – sulfosäure 378, 383, 384.
 – Sulfurierung 383.
 Chloroform 185, 309.
 Chloroxybenzoesäure 345.
 Chlorphenylendiamin 380.
 – azo-chromotropsäure 99.
 Chlor-polynitrobenzole 379.
 – schwefel 9.
 – soda 662, 676, 679.
 – sulfonsäure 329, 349, 350, 382.
 – toluol 303, 304, 305, 330.
 – trinitrobenzol 380.
 Cholin 406.
 Chrom-echtgelb 100.
 – gelb 100.
 – indin 570.
 – kupferschwarz 574.
 Chromoresine 146.
 Chromotop 11, 92, 101.
 Chromotrope 99.
 Chromotropsäure 11, 77, 99, 386.
 Chrom-patentgrün 100.
 – rot 710.
 – säure 710.
 – schwarz 566, 574.
 Chromylchlorid 376.
 Chrysamin 106, 317, 342.
 Chrysoberyll 401.
 Chrysoidin 83, 95, 96.
 Chrysoidine 105.
 Chrysophenin 42, 106.
 Cinnamon 146, 150.
 Citronensäure 429.
 Citrongold 539.
 Clarax 667, 748.
 Clarin 748.
 Clemenshall 124.
 Clevesäure 324.
 Cochenille 98.
 Cocosfett 676.
 Coffein 14, 185.
 Colemanit 730, 732, 739, 751.
 Columbia-grün 342.
 – schwarz 567.
 Colzaöl 261.
 Congo-braun 342.
 – farbstoffe 107.
 – rot 94, 106.
 – papier 106.
 Coniferenharze 144, 145, 166.
 Conoxbäder 128.
 Convolvulin 160.
 – säure 160.
 Copaivabalsam 148.
 – afrikanischer 149.
 Copalin 167.
 Corallin, gelbes 40.
 – rotes 41.
 Corroding lead 654.
 Cortex Thymatis 151.
 Coryloform 9.
 Cotarnin 396.
 COTTREL-Verfahren 644.
 Cotunnit 708.
 Croceinscharlach 81, 98.
 Crystallose 346.
 – Heyden 356.
 C-Säure-azo-naphthyl-amin-azo-naphthyl-aminsulfosäure-azokresidin 110.
 Cumaron 8.
 Cumarsäure 145, 156; s. a. Paracumarsäure.
 Cumidin 98.
 – azo-R-säure 92.
 Curaçao-Aloe 157.
 Curcumin 110.
 Cyan-anthren 314.
 – benzylsulfochlorid 330.
 – essigäther 168.
 Cyanidlaugerei 16, 36.
 Cyan-kalium 36, 360, 386.
 – wasserstoff 135.
 Cyclo-hexan 385.
 – pentadien 364.
 Cytase 440, 441, 466.
- D.**
- Dammar-Harz 158.
 Dammarolsäure 158.
 Dammar-resen 158.
 Dampf-bäder 129.
 – dichte 61.
 – faß 723.
 – glühlichtlampe 252.
 – pochwerke 22.
 Dampftellertrockenapparat 770.
 Dänemark, Bierausfuhr 534.
 – Bierbesteuerung 528.
 – Biereinfuhr 534.
 – Biererzeugung 533.
 Dänemark, Bierkonsum 534.
 – Brauereien 533.
 – Braustoffverbrauch 533.
 Danziger Jogenbier 509.
 Darmsaiten, Bleichung 671.
 Darrdiagramme 456, 457.
 Darre 454.
 Darren 452.
 Dauerbrand-bogenlampe 283, 286.
 – bogenlampe, Brenndauer 283.
 – bogenlampe, Lichtausbeute 283.
 – Flammenbogenlampe, Betriebskosten 297.
 – lampe 276.
 Dauerflammen 236.
 DE BAVAY-Prozeß 647.
 Decrolin 670, 675, 677.
 Dehydrothiotoluidin 104.
 – azo-chlor-naphtholdisulfosäure 107.
 – azo-naphtholdisulfosäure 107.
 – sulfosäure 64, 106, 312, 360.
 Dehydrothioxylidin 104.
 – azo-naphtholdisulfosäure 107.
 Delphinblau 570.
 DELPRAT-Prozeß 647.
 Deltapurpurin 106.
 Denayrouze-Lampe 368.
 Derberz 15.
 Dessauer Ballongas 137.
 Detachur 666, 667.
 Deutsches Kammervverfahren 681.
 Deutsches Reich, Bierausfuhr 534.
 – Bierbesteuerung 526.
 – Biereinfuhr 534.
 – Biererzeugung 533.
 – Bierkonsum 534.
 – Brauereien 533.
 – Braustoffverbrauch 533.
 – Gerstenanbau 530.
 – Hopfenanbau 530.
 Deutschland, Bleifarben-gesetzgebung 693.
 – Bleifarbenproduktion 692.
 – Bleiproduktion 653, 655.
 Dextrose 420.
 Diacetyl-aminoazotoluol 84.
 – benzidin 316, 317, 321.
 – dichlorbenzidin 318.
 – diphenetid 321.
 – glykol 9, 10.
 Dia-Lampe 286.
 Dialkyl-aminophenole 311, 321.
 – anilin 311.
 – phenylendiamin-azo-chromotrop-säure 99.
 Diamant-flavin 317.
 Diamant-gelb 100.
 – schwarz 91, 100, 101, 343, 566, 573, 575.
 Diamin-azoscharlach 108.
 – blau 108, 317, 321.
 – blauschwarz 321.
 – braun 317, 342.
 – brillantblau 320.
 – bronze 317.
 Diamine 69, 70, 73, 85, 88, 103, 105.
 Diamin-echtgelb 110.
 – echtrot 104, 107, 317, 342.
 – gelb 106, 321, 342.
 – goldgelb 106.
 – grün 110, 317.
 – nitrazolfarben 109.
 Diamino-azobenzol 80, 93, 95.
 – azoxybenzol 107.
 – azoxytoluol 103, 107, 203.
 – carbazol 103.
 – dimethoxybiphenyl 320.
 Diaminodiphenyl 316, 317.
 – amin 79, 103.
 – harnstoff 103, 105, 107, 201.
 – harnstoffdisulfosäure 106, 325.
 – thioharnstoff 103.
 Diaminoditolyhydroacridin 359.
 Diaminogenblau 91, 104, 110.
 Diaminogene 110.
 Diaminogenschwarz 110.
 Diamino-H-säure 91.
 Diamino-naphthalindisulfosäure 106.
 – phenolsulfosäure 101.
 – phenylphenazoniumchlorid 72.
 – stilbendisulfosäure 89, 103, 106, 107, 110.
 Diamin-reinblau 90, 108, 320.
 – rosa 107.
 – scharlach 107, 317.
 – schwarz 109, 317, 321.
 – tiefschwarz 109.
 – violett 317.
 Dianil-direktgelb 111.
 – gelb 105.
 – grün 110.
 – schwarz 318.
 Dianisidin 62, 66, 68, 94, 103, 106, 108, 112, 115, 116, 203, 320, 321, 322, 324, 378, 388.
 – blau 112, 320.
 – disulfosäure 321.
 – tetrazosulfat 320.
 Dianol Red 318.
 Diastase 420, 432, 440, 442, 464, 497.
 Diäthyl-amin 96.
 – aminobenzylamin-azo-naphthol 96.

- Diäthyl-aminobenzyl-amin-azo-resorcin 96.
 — anilin 11, 12, 73, 308.
 — benzylamin 96.
 — phenylendiamin 73, 76.
 Diazanilscharlach 108.
 Diazinblau 96.
 Diazo-aminobenzol 79, 80, 88.
 — anisol 116.
 Diazobenzol 81, 87, 204, 536.
 — chlorid 80, 321.
 — sulfosäure 81.
 Diazo-brillantscharlach 108.
 — lichtgelb 106.
 — lichtgrün 110.
 — naphthole 101.
 — naphtholsulfosäure 86.
 — nitranilin 387.
 Diazoniumverbindungen 84.
 Diazo-olive 91.
 — phenole 101.
 — safranin 72.
 — schwarz 571.
 — sulfanilsäure 312.
 — xylol 120.
 Diazurin 320.
 Dibenzoyl-binaphthyl 313.
 — superoxyd 390, 391.
 Dibenzylanilin 303.
 Dibleiarsenat 707.
 Dibrom-anthrachinon
 — barbitursäure 168.
 — behensäure 204, 205.
 — benzanthron 313.
 — benzidin 318.
 — isoviolanthron 314.
 Dichlor-aminophenol-azo-naphthol 92.
 — anilin 110, 112.
 — anthrachinonsulfosäure 313.
 — äthan 11.
 — benzanthron 313.
 — benzaldehyd 304.
 — benzidin 63, 66, 103, 107, 316, 317.
 — benzol 369, 370, 379.
 — isoviolanthron 314.
 — nitrobenzol 370, 379.
 — phthalsäureanhydrid 301.
 Dichtung 53.
 Differential-bogenlampe 278, 279.
 — lampe 275.
 Diffusion 139.
 Dihydro-benzanthron 313.
 — hydrastinin 399.
 Dijod-behensäure 205.
 — behensäureäthylester 205.
 — brassidinsäureäthylester 205.
 — salicylaldehyd 309.
 Diketo-hexamethylen 399.
 Dimethoxystyrylbenzaldehyd 398.
 Dimethylamino-azobenzol 80.
 — benzaldehyd 307.
 — benzoylchlorid 388.
 — benzylalkohol 307, 308.
 — benzyliden-amino-dimethylanilin 308.
 — essigsäuremethylester 405.
 — phenolsuccinein 401.
 Dimethyl-anilin 10, 80, 307, 311, 315, 388.
 — anthranol 313.
 — barbitursäure 168.
 — benzanthron 313.
 — diaminoditolylmethan 40.
 — oxanthranol 313.
 — phenosafranin 73.
 — phenylendiamin 71, 186.
 — sulfat 333.
 Dinaphthazin 68.
 Dinitro-aminodiphenylamin 42.
 — benzaldehyd 306.
 — benzol 376, 377, 380, 537.
 — benzylalkohol 306.
 — chlorbenzol 42.
 — dibenzylidisulfosäure 63, 110.
 Dinitrodiphenyl 316.
 — amin 113.
 — aminorange 113.
 — aminsulfosäure 204.
 Dinitro-oxydiphenylamin 380.
 — phenol 41, 42, 380.
 — phenolsulfosäure, Bariumsalz 385.
 — stilbendisulfosäure 111.
 — thiophen 376, 377.
 — toluol 306.
 Dioptrische Innengläser 298.
 Dioxy-benzoesäure 345.
 — biphenyl 536.
 — chinolin 87.
 — naphthalin 76, 100, 107.
 — naphthalindisulfosäure 99, 116, 117.
 — naphthalinsulfosäure 11, 77, 100, 105, 108, 109, 114, 117, 360, 389.
 — weinsäure 97.
 Dipenten 156.
 Diphenblau 73, 75.
 Diphenetidin 321.
 — disulfosäure 321.
 Diphenol 316.
 Diphenyl 316, 536.
 — amin 40, 113.
 — aminorange 93, 113.
 — aminsulfosäure 186.
 — brommethan 314.
 — carbonat 341.
 Diphenyl-chrysoin 111.
 — citronin 111.
 Diphenylin 77, 316, 317.
 Diphenyl-naphthylendiamin 76.
 — naphthylendiaminsulfosäuren 73.
 — phenylendiamin 73.
 — tetrazoniumchlorid 85.
 Dipterocarpeenharze 145.
 Direkt-braun 111.
 — schwarz 566, 567, 573.
 — tiefschwarz 90.
 Disazofarbstoffe 90.
 — sekundäre 90.
 — primäre 90, 91.
 Disulfid $C_7H_{14}S_2$ 152.
 Disulfid $C_{11}H_{20}S_2$ 152.
 Disulfonaphthylphenylendiamin 73.
 Ditolylnaphthylendiamin 76, 185.
 Diuretin 342.
 Dochtkohle 281.
 DOLAN-Doppelbrenner 248.
 DOLANS Acetylenbrenner 248.
 Dolomit 589.
 Domingoblauschwarz 99.
 Doppel-bier 518.
 — brillantscharlach 98.
 — kohlenbogenlampe 282.
 DORÉ-Metall 638.
 Dornregeldüse 222.
 Dortmunder Bier 414, 513, 518.
 — Unionbräu 517.
 — Wasser, Analyse 417.
 Dosenfüllmaschine 725.
 Double-Ballonstoff 140.
 Drachen-ballons 141.
 — blut 158, 345.
 Draco-alban 159.
 — resen 159.
 Drahtkammer 642.
 Dreherbräu 517.
 Drei-hordendarre 454.
 — lochbrenner 247.
 — maischverfahren 468.
 — walzenstuhl 688.
 Druck-blau 74.
 — kessel 57.
 — maischverfahren 470.
 — wellenzünder 243.
 DRUMMONDSches Kalklicht 207.
 Dukatengold 539.
 DULONG-PETITSche Regel 13.
 Dünnschichttrockner 555, 556.
 Durchschlagzündung 237.
 Düsen 222.
 DWIGHT-LLOYD-Maschine 630.
 — Ofen 601.
 — Verfahren 598.
 Dysodil 759.

E.

- Eau de Cologne 125, 126.
 — de Javelle 658, 662.
 — de Labarraque 659, 662.
 Echt-blau 74, 185.
 — gelb, 81, 95, 97, 98.
 — neutralviolett 76.
 — rot 81, 82, 98.
 — säurefuchsin 94, 99.
 ECKELTS Ätherblase 3.
 Edelessigpilze 486.
 Edelsteinimitationen 716.
 Edestin 420.
 EDISON-Glühlampe 277.
 Effektkohlen 276, 284, 286.
 Egrenieren 194.
 Eigelbpulver 536.
 Einbadschwarz 566.
 Einbecker Bier 409.
 Einfachbier 507, 508.
 Einhängelbirne 220.
 Einheitslampen 260.
 EINHORNS Saccharometer 505.
 Einlochbrenner 247.
 Einmischverfahren 469.
 Einpökeln 205.
 Eisen 302, 327, 269, 370, 380, 416, 536, 703.
 — bäder 124.
 — chlorid 172, 369.
 — holzessigsäures 568.
 — jodbehensaures 205.
 — Kupferschwarz 565.
 — manganpeptonat 718.
 — moor 126.
 — moorbäder 124.
 — oxydul, kohlenaures 416.
 — oxydulsilicat 613.
 — Schneiden 51.
 — schwarz 565.
 — Schweißen 45.
 — separator 32.
 — sulfid 612.
 — vitriol 124, 311.
 Eiweiß, histologisches 44.
 — physiologisches 441.
 — rastverfahren 469.
 — stoffe 420.
 Ektogan 664.
 Elarson 205.
 ELBSche Kohlensäurebäder 127.
 — Sauerstoffbäder 128.
 Elektrische Lampen, Anordnung 296.
 — Betriebskosten 296.
 — Lichtverteilung 296.
 Elektrische Zünder 245.
 Elektroschwarz 579.
 Elemi 156, 159.
 Elfenbein, Bleichung 670.
 ELKANSche Sauerstoffbäder 128.
 ELLRAMSche Reaktion 147.
 ELMORE-Verfahren 37, 647.

- Elsaß-Lothringen, Bierbesteuerung 527.
 — Biererzeugung 533.
 — Brauereien 533.
 — Braustoffverbrauch 533.
 Emaillit 141.
 Emanation 129.
 Emanosol - Badetafeln 129.
 Emodin 157.
 Emulsionsverfahren 37.
 England, Bleifarbenproduktion 692.
 Englische Biere 427, 509, 513.
 Englisch Verfahren 688.
 Enka 667.
 Enlevage 206.
 Entfärbungsmittel 670.
 Entfetten 660.
 Entstaubungsanlage 775.
 Entwickler 109.
 Enzyme 420.
 Enzymosine 146.
 Eosamin 98.
 Epheuharz 154.
 Erdalkaliperborat 750.
 Erden, seltene 383.
 Erd-gas 138.
 — schellack 156.
 Ergin 368.
 Erika 107.
 Eriochrom-blauschwarz 102.
 — rot 101.
 — schwarz 86, 102, 573, 575.
 Erioglaucin 311, 575.
 Ernal 127.
 Erntebier 507.
 Ersatzwiderstand 280.
 Eucasäure 205.
 Erythrolaccin 164.
 Erzaufbereitung 14.
 — Amalgamation 34.
 — chemische 16, 33.
 — Chloration 36.
 — Cyanidlaugerei 16, 36.
 — durch Zentrifugalkraft 17, 39.
 — elektromagnetische 16, 32.
 — Hilfsapparate 39.
 — Klassierung 25.
 — Klauben 17.
 — Luftseparation 17, 39.
 — nasse 16, 26.
 — Reibungsprozeß 17, 38.
 — Scheideprozeß 17.
 — Schwimmverfahren 17, 37.
 — Sortieren 26.
 — trockne 16, 17.
 — Windseparation 17, 39.
 — Zerkleinerung 18.
 Erze, Abfälle 15.
 — Abgang 15.
 — After 15.
 — Amalgamation 16.
 — Anreicherung 14.
 Erze, Aufschließen 14, 17.
 — Berge 15, 28.
 — Brennen 33.
 — chemische Aufbereitung 16.
 — Chloration 16.
 — Cyanidlaugerei 16, 36.
 — elektromagnetische Aufbereitung 16.
 — Fertigprodukte 15.
 — Grubenklein 17.
 — Klassieren 16.
 — Klaubearbeit 15.
 — Konzentration 14.
 — Kornklassen 14, 16.
 — Läuterung 15.
 — nasse Aufbereitung 16.
 — Röstung 16, 33.
 — Scheidearbeit 15.
 — Separation 16.
 — Sortieren 16.
 — Trennung 16.
 — Überkorn 19.
 — Unterkorn 19.
 — Wände 17.
 — Zerkleinerung 16.
 — Zwischenprodukte 15.
 Essigsäure 126, 127, 147, 481.
 — anhydrid 354, 391.
 — bornylester 754.
 — Kaliumsalz 391.
 — methylester 10.
 Esterzahl 146.
 Eucain 538.
 Eucalyptus-Öl 648.
 Eugeosbrenner 255.
 Euklas 401.
 Euphorbium 153.
 Euphorbon 153, 166.
 Eurhodine 68.
 Eurhodole 68.
 Europa, Bleiproduktion 653.
 Exportbiere 500.
 EXTERSche Strangpresse 773.
 Extraktionskessel 551, 552.
 Exzentrersetzmaschine 27.
- F.**
- Fächerbrenner 207.
 Fahlerz 584.
 Fällungsbleiweiß 685.
 Fango 126.
 Färbesalz 312.
 Farb-harze 146.
 — kohle 758.
 — malz 457.
 — minen 705.
 — stifte 704.
 Farobier 509, 518.
 Faserstoffe, Bleichung 672.
 Faßpackmaschine 683.
 Fäulnispilze 486.
 Faulschlammkohlen 758.
 Federhammer 540.
 Federn, Bleichung 672.
 — Trocknen 673.
 Felle, Bleichung 673.
 Fells Bleifarbe 696.
 Fern-öffner 236, 241.
 — zünder, elektrische 245.
 Ferri-benzoat 302.
 — sulfat 576.
 Ferro-carbonat 541.
 — silicium 169.
 — sulfat 124.
 Ferulasäure 145, 152, 155.
 — asaresinotannolester 152.
 — Oporesinotannolester 155.
 Fette, Bleichung 673.
 Fett-fleckphotometer 263.
 — harze 146.
 Feuerkohle 760, 763.
 Fibrin 128, 536.
 Fichtelit 167.
 Fichtenharz 163.
 Fichtennadelextrakt 125.
 — bäder 125.
 Finnland, Bierbesteuerung 529.
 — Biererzeugung 533.
 — Brauereien 533.
 — Braustoffverbrauch 533.
 Firnblau 304.
 Fixiersalzzerstörer 668.
 Fix und Fertig 748.
 Flächenhelle 260.
 Flammecolampe 286.
 Flammen-bogenlampe 286, 299.
 — einheitslampe 260.
 Flammofen für Bleioxyd 697.
 Flammofenröstung 601.
 Flaschen-abfüllapparate 514.
 — bier 515.
 — füllmaschine 514.
 — Pasteuriseranlage 515.
 Flavazin 97.
 Flavazol 100.
 Flavindulin 69, 76.
 Flechtrohr 678.
 Fledermausbrenner 207.
 Flintshire-ofen 590, 591.
 — Prozeß 598.
 Flockenhefen 497.
 Floraspat 179, 180.
 Florida-Bleicherde 673.
 Flotationsprozeß 37, 646.
 Flugasche, Analyse 763.
 Flügelgassauger 234.
 Flugstaub-abscheidung 642.
 — Filtermethoden 643.
 Flugstaubgewinnung, Drahtkammersystem 642.
 — nasse Kondensation 645.
 — Niederschlagsverfahren 644.
 — Sackhäuser 643.
 Flugstaub-kammern 642.
 — kanäle 642.
 — kondensation 641.
 Flugstaubverarbeitung 646.
 Fluorborsäure 729.
 Fluoren 536.
 Fluor-natrium 174.
 — wasserstoffsäure 135, 174.
 Fluß-säure 486.
 — spat 589, 613.
 Förderkohle 763.
 Formaldehyd 9, 40, 107, 109, 129, 130, 145, 186, 300, 307, 308, 315, 398, 486, 755.
 — Hydrosulfit 14, 670.
 Formanilid 309.
 — imidchlorid 310.
 Formylhomopiperonylamin 397.
 Frankreich, Bierausfuhr 534.
 — Bierbesteuerung 527.
 — Biereinfuhr 534.
 — Biererzeugung 533.
 — Bierkonsum 534.
 — Bleiproduktion 653, 655.
 — Bleiweißverbot 694.
 — Brauereien 533.
 — Braustoffverbrauch 533.
 — Gerstenanbau 530.
 Französisches Bleiweißverfahren 684, 685.
 FREDERKINGScher Autoklav 338.
 FREEMANNS Bleiweiß 696.
 Freiballons 141.
 Freiburger Fluß 585.
 Freigold 34.
 Friedrichshall 124.
 Frigidarium 123.
 Fuchsin 81.
 Fullererde 659, 673, 679.
 Fumarolen 730.
 Fumarsäure 400.
 Fünf-lochbrenner 247.
 — stempelbatterie 20.
 Funkenzünder 245.
 Furan 399.
 Furfurol 168.
 Fürstenbergbräu 517.
 Fußbäder 129.
- G.**
- Gabon-Kopal 161.
 Gadolinite 401.
 Gagat 760.
 Galaktose 420.
 Galanit 717.
 Galbanum 146, 153.
 — gummiharz 153.
 Galipot 163, 165.
 Gallaminblau 346, 570.
 Galläpfel 346.
 Gallo-cyanin 346, 541.
 — flavin 346.
 Gallussäure 345, 360.
 Gambier 577.
 Gammaharz 153.
 Garcinolsäure 154.

- Gärdeniablütenöl 391.
 Gardschanbalsam 148.
 Gär-aufsätze 507.
 — bottiche 490.
 — bottichkühler 495.
 — bottichschwimmer 495.
 — führung 492.
 — gefäße 488, 499.
 — keller 489.
 — keller, Ausbeute-faktoren 480.
 — kellerextraktausbeute 480.
 Gärung 481, 487.
 — kochende 497.
 Gärungsstadien 494.
 Gärung, stillstehende 496.
 — tote 496.
 Gas-anzünder 235, 236.
 — bader 124, 127.
 — druckzünder 242.
 — fernöffner 236.
 — fernzünder 236.
 — glühkörper 209.
 Gasglühlicht 207, 208.
 — Brennstoffkosten 268.
 — Brennstoffverbrauch 268.
 — Lichtstärke 268.
 — Literatur 232.
 Gas-kleinsteller 236, 237.
 — kohle 763.
 — reinigungsmasse 370.
 — schließer 236.
 — selbstzünder 236, 238, 240.
 — wage 143.
 Gaultherase 343.
 Gaultherioöl 343.
 Gaultherin 343.
 Gedanit 167.
 Gefrierverfahren 765.
 Gegendruck-Flaschen-füllmaschine 515.
 Geläger 498.
 Gelbbleierz 583.
 Gemmage à mort 165.
 Gemme 165.
 — molle 165.
 Genueserweiß 693.
 Geranin 107.
 Geraniol 427.
 Gerberei, Beizen 206.
 Gerbsäure 126, 665.
 Gerste; s. a. Braugerste 417, 432.
 — Anbau 530.
 — Ausfuhr 532.
 — Bonitierung 420.
 — Einfuhr 532.
 — Ertrag 530.
 — gute 433.
 — Keimbedingungen 439.
 — Keimungsphysiologie 439.
 — Keimungsvorgänge 440.
 Gerstenkorn, Aleuron-schicht 439.
 — Blattkeim 439.
 — Blattscheide 439.
 Gerstenkorn, Embryo 422, 438.
 — Embryologie 438.
 — Endosperm 422, 439.
 — Epithelschicht 439.
 — Keimanlage 438.
 — Kleberschicht 439.
 — Morphologie 438.
 — plumula 439.
 — radícula 439.
 — Schildchen 439.
 — Scutellum 439.
 — Wurzelkeim 439.
 — Wurzelscheide 439.
 — Zusammensetzung 419.
 Gerstenmalz 417.
 Gerste, Weichen 417.
 — Mälzung 441.
 Gespinnstfasern, Bleichung 672.
 Gileadbalsam 149.
 Gips 412.
 Glanz-kohle 755, 763.
 — wachs 719.
 Glas-fabrikation 651.
 — malz 456.
 Glätte 711.
 Glattschwarz 567.
 Glaubersalz 415.
 Gleich-heitsphotometer 264.
 — strombogenlampe 297, 299.
 Glessit 167.
 Globuline 420.
 Glockenmühle 24.
 Gloriaterpentin 166.
 Glucose 420.
 Glucinium 401.
 Glucosine 146.
 Glüh-körpereinheiten-lampe 260.
 — lampen 290.
 — licht, elektrisches 276.
 — lichtlampen 252.
 — zünder 245.
 — zündung 246.
 Glutaminsäure 400, 420.
 Glycerin 111, 125, 312, 314, 403, 481, 536, 538, 690.
 Glycin 406.
 Glykokoll 326, 330.
 Glykol 9, 11.
 — säure 405.
 Glykose 301, 537.
 Gobobrenner 213.
 Gold 539, 589, 612.
 — Amalgamation 34.
 — Extraktion 36.
 — Gewinnung 34.
 — glätte 711.
 — lackblütenöl 392.
 — schlägerhaut 139, 539.
 — schweißen 46.
 — zinnober 697.
 Gosebier, 509, 517, 518.
 Gossypium arboreum 191.
 — barbadense 190.
 — herbaceum 190.
 — hirsutum 190.
 Gossypium peruvianum 190.
 Graphit 704.
 — Vorkommen 704.
 Grätzer Bier 504, 507, 508, 517, 518.
 Grätzin-brenner 219, 221.
 — brenner, Lichtverteilung 228, 229, 230.
 — starklichtbrenner 220.
 Graupen 15.
 Griechenland, Biererzeugung 533.
 — Bleigewinnung 656.
 — Bleiproduktion 653, 656.
 — Brauereien 533.
 — Braustoffverbrauch 533.
 Grobkornaufbereitung 26.
 Großbritannien, Bierausfuhr 534.
 — Bierbesteuerung 527.
 — Biereinfuhr 534.
 — Bierkonsum 534.
 — Bleiproduktion 653.
 — Gerstenanbau 530.
 — Hopfenanbau 530.
 Grubenklein 14.
 Grüngold 539.
 Grünmalz 446, 447.
 — Beurteilung 451.
 — pneumatisches 449.
 γ -Säure 109, 110.
 G-Säure 98.
 Guajac-blau 162.
 — gelb 162.
 — harz 162, 345.
 — harzsäure 162.
 Guajacol 309, 344, 378, 389, 390.
 Guajacol 162.
 Guajacolbenzoat 389.
 Guajaconsäure 162.
 Guajacsäure 162.
 Gummi 152, 420.
 — Gutti 153.
 — harze 146, 147, 151, 154.
 — lack 159, 164.
 — stoffe 466.
 — zahl 146.
 Gurjoresen 149.
 Gurjunbalsam 148.
 Gurjuresinol 149.
 — säure 149.
 Gutti 153.
- H.**
- Haare, Bleichung 673.
 — blondieren 674.
 Haase-Bier 517.
 Habaghaidi 152.
 Hahnsenspornbrenner 207.
 Haiti-hölzer, Preise 562.
 — St. Mare 544.
 Halbbäder 129.
 Halbwattlampe 295.
 — Betriebskosten 297.
 Halepopininsäure 166.
 Halepopinolsäure 166.
 Halepopinolsäure 166.
 Hallein 124.
 Halogen-benzidine 317.
 — benzole 369.
 Hämatein 541, 542, 556, 579, 711.
 Hämatogen 128, 748.
 Hämatoxylin 541, 542, 556, 579.
 — glykosid 548.
 — weiß 542.
 Haematoxylon campechianum 543.
 Hamburgerweiß 693.
 Hämoglobin 128, 536, 748.
 Handelsbenzol 361.
 Hand-fülltrichter 725.
 — schneidvorrichtung 50, 51.
 Hängelicht 219.
 — Beleuchtungskörper 229, 232, 271.
 — brenner, Lichtverteilung 228.
 — Lampenschirme 229.
 — Lichtverteilung 228.
 Harlit 167.
 Harn-säure 13, 665.
 — stoff 168, 729.
 Hart-blei 651.
 — harze 144.
 — malz 456.
 — zerkleinerung 18.
 Harzbestandteile 146.
 Harz $C_{10}H_{16}O_2$ 153.
 Harze 144.
 — Analyse 146.
 — Bestandteile 145.
 — Eigenschaften 145.
 — eigentliche 147, 156.
 — Einteilung 147.
 — fossile 144, 166.
 — Identifizierung 147.
 — pathologische 144.
 — physiologische 144.
 — rezente 144.
 — Verwendung 147.
 Harz-öle 166.
 — säuren 126.
 — zahl 146.
 Haufenröstung 600.
 Hauptstromlampe 278, 279.
 Hausenblase, Bleichung 674.
 Hebekopf 20.
 HEBERLEIN-Ofen 602, 603.
 Hebling 20.
 Hebräisches Verfahren 688.
 Hedera-Gummiharz 154.
 Hefe 121, 128, 481.
 — Aussaatmenge 492.
 — Ernte 492, 504.
 — Herführungsapparat 483.
 Hefenpulver 121.
 Hefen, wilde 481.
 Hefe, obergärige 505.
 — rassen 484.
 Hefereinzucht 483.
 — apparat 482.

- Hefereinzucht, künstliche 482.
 — natürliche 485.
 — Satzverfahren 485.
 — Triebverfahren 485.
 Hefe, Vermehrung 491, 492.
 HEFNER-kerze 260.
 — lampe 261.
 Heißluftballons 136.
 Helabrenner 248.
 Helioechtrot 113.
 Heliotrop 107, 320.
 Helium 135.
 Helvin 401.
 HEMPELS Ätherblase 2.
 — Autoklav 338.
 Hepin 128.
 — Sauerstoffbäder 128.
 Hepten 364.
 Herabol-Myrrhe 154.
 Herabo-myrrhol 155.
 — myrrholol 155.
 — myrrhoresen 155.
 Herdofen 594.
 HERTEL-SCHMELZER-
 sche Naßpresse 769.
 Herzegowina, Biererzeu-
 gung 533.
 — Braustoffverbrauch
 533.
 Hessisch-Gelb 342.
 — Purpur 89, 107.
 — Rot 107.
 Hexa-äthylpararosanilin-
 chlorid 12.
 — methylenetetramintri-
 metaborat 755.
 — methyltriaminotri-
 phenylcarbinol 388.
 — nitrodiphenylamin-
 ammonium 40.
 — nitrodiphenylamin-
 natrium 40.
 — hydrobenzol 385.
 Hexen 364.
 Hexose 160.
 H.-H.-Prozeß 598.
 Hintergerste 433.
 Hippursäure 326.
 Hirschhornsalz 121.
 Hochdruck-glühkörper
 214.
 — licht 211, 214, 226.
 Hoch-glanzschwarz 577.
 — kerzen-Metalldraht-
 lampe 294, 298, 299.
 — kurzmaisch-Verfahren
 469.
 — ofen 617, 618, 619.
 — schulbräu 517.
 — spannungs-Röhren-
 licht 276.
 Hofbräu 517.
 Hohldochtbrenner 207.
 Holbox 544.
 Holländisches Bleiweiß
 693.
 — Verfahren 681.
 Holophan-gläser 216.
 — reflektoren 298.
 Holz-bast, Bleichung 677.
 — beizen 206.
 Holz-bleichung 674. ~
 — essigsaures Eisen 568.
 — kohle 659, 670.
 — öl 148.
 Homogen-Effektkohle
 286.
 Homo-paracopaivasäure
 148.
 — piperonaloxim 397.
 — piperonylamin 394,
 397, 398.
 — veratrumsäure 394.
 Hopfen 425, 473.
 — Anbau 530.
 — Aroma 430.
 — Ausfuhr 532.
 — bittersäure 427.
 — Bitterstoffgehalt 522.
 — Bonitierung 430, 431.
 — chemische Bestand-
 teile 426.
 — Einfuhr 532.
 — Eiweißgehalt 523.
 — Eiweißstoffe 429.
 — Ertrag 530.
 — Farbe 430, 522.
 — „Fechser“ 425.
 — gabe 474.
 — gerbstoff 428, 473.
 — Geruch 522.
 — Glanz 430.
 — harz 427, 473.
 — Konservierung 429.
 — Lagerung 429.
 — Lupulinbeschaffenheit
 430.
 — Lupulingehalt 522.
 — Lupulinmenge 430.
 — Lupulinsäuregehalt
 523.
 — mehl 426.
 — Mineralstoffe 429.
 — montejus 474.
 — öl 427.
 — Pflücke 430, 522.
 — phlobaphen 428.
 — Preise 531.
 — Reinheit 430.
 — Schädlinge 431.
 — Schwefeln 429, 523.
 — Sortierung 430.
 — trieb 506.
 — Trockenzustand 430.
 — Wassergehalt 522.
 — Zapfenwuchs 430.
 Hopogan 664.
 Hordein 420.
 Hordendarre 454.
 Hornblei 709.
 Horn, Bleichung 674.
 HORWOOD-Prozeß 648.
 Hotai 152.
 H-Säure 66, 99, 108, 109,
 204, 324.
 — azo-kresidin-azo-phe-
 nyl-I-Säure 108.
 Huller-gin 194.
 Humulen 427.
 Humulinsäure 427.
 Humulon 427.
 Humus-gesteine 758.
 — kohlen 758.
 — säuren 126.
 HUNTINGTON-HEBER-
 LEIN-Prozeß 597.
 — mühle 23.
 Hüttenrauchkondensator
 645.
 Hyazinthenöl 392.
 Hydrastin 393, 395.
 — Bestimmung 395.
 Hydrastinin 395, 396.
 — Darstellung 396.
 — jodhydrat 397.
 — Synthese 397.
 Hydrazo-anisol 320.
 — benzol 77, 78, 119,
 316, 317, 376.
 — phenoläther 320.
 — toluol 117, 118.
 Hydro-benzole 364.
 — preßgaslicht 233.
 — sulfit 659, 670, 673,
 678.
 Hypocaustum 123.
 Hyraldit 670.
 I.
 Idrialit 167.
 Illurin-balsam 149.
 — säure 149.
 Iminobarbitursäure 168.
 Immedialschwarz 380.
 Indamin 72.
 — blau 74.
 Indamine 70.
 Indanthren-dunkelblau
 313, 314.
 — grün 314.
 — violett 313, 314.
 Indazin 73.
 Indigen 74.
 Indigo 333, 661.
 — carmin 81, 96.
 — ersatz 566.
 — salz 306.
 Indoin 96.
 Indulin 13, 68, 74, 541,
 571.
 Induline 74, 79, 80, 95.
 Indulin-farbstoffe 69.
 — scharlach 76.
 Inhambane-Kopal 160.
 Initialzündler 708.
 Injektorwirkung 209.
 Innen-beleuchtung 218,
 241, 273.
 — gläser, dioptrische 298.
 Intensiv-Flammenbogen-
 lampen 284, 297.
 Invertase 420.
 Invertzucker 419, 429.
 Ion 704.
 Irland, Bierbesteuerung
 527.
 — Bierkonsum 534.
 — Gerstenanbau 530.
 Isatin 310, 661.
 I-Säure 104.
 Iso-borneol 752, 754.
 — diazoverbindungen
 86.
 — hämatein 543, 572.
 — nonylsäure-linalyl-
 ester 427.
 Iso-propylessigsäure 134.
 — rosinduline 75.
 — tacelemisäure 159.
 — trachylolsäure 160.
 — valeriansäure 134.
 — violanthron 313.
 Italien, Bierausfuhr 534.
 — Bierbesteuerung 529.
 — Biereinfuhr 534.
 — Biererzeugung 533.
 — Bierkonsum 534.
 — Bleiproduktion 653,
 656.
 — Brauereien 533.
 — Braustoffverbrauch
 533.
 J.
 JABLOCHKOWSche Kerze
 275, 276.
 Jalapenharz 159.
 Jalapin 160.
 Jamaicin 393.
 Janus-blau 96.
 — braun 96.
 — farben 96.
 — grün 96.
 — rot 96.
 Japan, Biererzeugung 533.
 — Bleiproduktion 653.
 — Brauereien 533.
 — stroh, Bleichung 678.
 — wachs 720, 724.
 Jasminblütenöl 333, 391,
 392.
 Jaune 81.
 — à l'acide 81.
 Jetschwarz 99.
 Jod 125, 304, 370.
 — bäder 125.
 — behensäure 205.
 — behensäureäthylester
 205.
 — behensäureguajacol-
 ester 205.
 — benzol 367, 370.
 — blei 697.
 — brom-Schwefelbad
 125.
 — bromseife 126.
 — Gelb 697.
 — kalium 125.
 — sodaschwefelseife 126.
 Jogenbier 509.
 J-Säure 324.
 Jumbofen 595.
 Just-Wolframlampe 293.
 Jute, Bleichung 672.
 Juwelbrenner 212, 262.
 Juwelierborax 736, 742.
 K.
 Kabel, elektrische 651.
 Kain 486.
 — hefe 486.
 Kaiser-borax 742.
 — schwarz 567, 573.
 Kakao 536.
 Kali-borit 743.
 — seife 61.
 Kalium 402.

- Kalium-acetat 9.
 — berylliumchlorid 402.
 — bichromat 679.
 — borate 743.
 — bromid 8.
 — chlorid 124.
 — hypochlorit 662.
 — jodid 124.
 — perborat 749.
 — percarbonat 668.
 — permanganat 128, 659, 666, 671, 678.
 — persulfat 666, 676.
 — phosphate 412.
 — sulfat 125, 412, 414.
 — sulfhydrat 12.
 — tetraborat 743.
 Kalk 613.
 — licht 207.
 — stein 589.
 Kalmustinktur 125.
 Kaltessigpilze 486.
 Kamerun-Elemi 159.
 — Kopal 161.
 Kammerbleiweißfabrik 682, 683.
 Kanadolgas 250.
 Kaolin 704, 705.
 Kap-Aloe 156.
 Kapselradgebläse 234.
 Kasseler Braun 758.
 — Gelb 697, 710.
 — Grün 174.
 Kastanienextrakt 577.
 Kastenmälzerei 448, 449.
 Kauri-Kopal 160, 161.
 Kautschuk 144, 153, 154.
 Kegelmühle 24.
 Keimtrichter 424.
 Kernhefe 507.
 Keroslampe 257.
 Ketopentamethylen 399.
 Kien-fackel 206.
 — span 206.
 Kiesel-fluorbarium 170.
 — kopf-Kopal 161.
 — säure 420.
 Kilns 601.
 Kino 345.
 KIRCHHOFFSches Gesetz 208.
 Klagenfurter Verfahren 681.
 Klassiertrommel 16.
 Klaubetische 17.
 Kleinsteller 236, 237.
 Kletterflammenzündung 237.
 Klumpenlack 164.
 Klumphefen 497.
 Knallquecksilber 236.
 Kniehebelsetzmaschine 27.
 Knochen, Bleichung 674.
 — kohle 670, 676.
 Knorpelkohle 758.
 Kobaltoxyd 303, 305.
 Kochsalz 125, 415.
 — quellen 123.
 Kohle, erdige 763.
 Kohlefaden-glühlampe 262, 275.
 Kohlefaden-lampe 277, 290, 291.
 — lampe, Betriebskosten 297.
 — lampe, metallisierte 291.
 Kohlen-dioxyd 334, 667; s. a. Kohlensäure.
 — fäden, metallisierte 277.
 — oxyd 135, 137, 303.
 — säure 290; s. a. Kohlen-dioxyd.
 — säurebäder 124, 127.
 — säurerastmälzerei 450, 451.
 — saures Blei 680.
 Kokereigas 9.
 Koksofengase 362.
 Kolbenpumpen 234.
 KOLBESche Reaktion 335.
 Kollergänge 22.
 Kollodium 7.
 Kölnisches Bier 513.
 — Weißbier 507, 508, 518.
 Kolophonium 165, 166.
 Kolumbia-grün 110.
 — schwarz 109.
 Kongo 317.
 — Kopal 161.
 — korinth 317.
 Königsgelb 711.
 Konservesalze 742.
 Kontaktbäder 127.
 Kontrastphotometer 264, 265.
 Konverter 605, 606, 607.
 Konzentrationsspitzenkasten 30.
 Kopal 160.
 — indischer 161.
 — neukaledonischer 161.
 — neuseeländischer 161.
 — resen 160.
 — südamerikanischer 161.
 Korbrohr 678.
 KOSTNERSche Gäraufsätze 507.
 Kraftballons 141.
 Krankheitshefen 482.
 Kräusenbier 510.
 Kreide 538.
 Kreisel-brecher 24.
 — wipper 39.
 Kremserbleiweiß 693.
 Kresidin-azo-naphtholdisulfosäure 98.
 Kresol-carbonat 310.
 — arylsulfosäureester 310.
 Kresole 145, 186, 310, 341, 354.
 Kresol-phosphat 310.
 — seife 186.
 Kresotin-gelb 317.
 — säure 65, 100.
 Kreuzbandseparator 33.
 Kreuznach 124.
 Kreuzschlitzdüse 212.
 Krönleinit 167.
 Kronleuchter 219.
 Kryolith 174.
 Krystall-benzol 364.
 — malz 458.
 — mennige 697, 698.
 — scharlach 98.
 — violett 388.
 K-Säure 99, 100.
 Kugelmühle 24.
 Kühlschiff 478.
 Kulmbacher Bier 517.
 Kultur-hefe 481.
 — milchsäurepilze 486.
 Kunst-bleiche 658.
 — harz 129.
 — seide 7.
 — seide, Bleichung 672.
 Kupfer 378, 703.
 — borate 743.
 — chromschwarz 566.
 — erze 649.
 — kies 584, 589.
 — knieß 649.
 — oxyd 612, 712.
 — oxydul 612.
 — schlicker 639.
 — Schweißen 46.
 — sulfat 184.
 — vitriol 752.
 Kuttung 15.
- L
- Laboratoriumsautoklav 55.
 Lacca in massis 164.
 Laccainsäure 164.
 Lac-Dye 164.
 Lackbenzin 722.
 Lackdye 676.
 Lacke 95.
 Lackfarben 112, 182.
 Lack-Lack 164.
 Lackmus 114.
 Lackrot 113.
 Lac-Lac 164.
 Lacpinin 126.
 Lactoresine 146.
 Lactucarium 154.
 Lactucasäure 154.
 Lactucin 154.
 Lactucol 154.
 Lactucon 154.
 Lactupikrin 154.
 Ladanum 161.
 Lager-metall 657, 703.
 — biere 500, 517.
 Laguna 544.
 LAMBERTS Cosinusgesetz 266.
 Lambichier 509, 518.
 Lampen-abstand 273.
 — anordnung 272, 274.
 — mit Flüssigkeitsdruck 257.
 — schirme 216, 217, 229, 231.
 Lanacyl-blau 100.
 — violett 100.
 Lance-Parfum *Monnet* 9.
 Lang-sieb 25.
 — trommel 25.
 Lanolin 538.
 Laongo-Kopal 161.
 Lappenfärberei 579.
 Lärchenterpentin 166.
 Laretiaharz 154.
 Laricinolsäure 166.
 Laricopinonsäure 166.
 Laricopinoresen 166.
 Larinolsäure 166.
 Laternen 219.
 Latschenkiefernöl 125.
 Läuter-bottich 461, 470.
 — trommel 15, 16.
 Lävösin 420.
 Lävulin-blau 571.
 — säure 13, 74.
 Lecithalbumin 535.
 Lecithin 535.
 Leder, Bleichung 675.
 Leicht-benzol 361, 363, öl 363.
 Leim, Bleichung 675.
 Leipziger Gose 507.
 Leucht-flammenlampen 251.
 — gas 9, 43, 136.
 — gasflamme 44.
 — salze 276.
 — spiritus 250.
 — steine 169.
 Leucin 420.
 Leukomethylenblau 10.
 LEWIS-Bleiweiß 696, 717.
 Licht 259.
 — abgabe 260.
 — bäder, elektrische 129.
 — bogen 278.
 — einheit 260.
 — empfindung 259.
 Lichtenhainer Bier 507, 509, 517.
 Lichterzeugung mit flüssigen Brennstoffen 250.
 Lichtmessung 206, 259.
 — halbzerstreutes Licht 275.
 — zerstreutes Licht 275.
 Licht-punkthöhe 270, 271.
 — quellen, Brennstoffkosten 268.
 — quellen, Lichtstärke 268.
 Lichtstärke 259, 261, 268.
 — Carceleinheiten 262.
 — Englische Kerzen 262.
 — Heißkerzen 262.
 — Pentaneinheiten 262.
 — Vereinskernen 262.
 Licht-strom 260, 269.
 — verteilung 215, 228.
 — verteilungskurven 296.
 Lignit 755, 758, 763.
 Liliputlampe 284.
 Limane 126.
 Linalool 427.
 Linalylacetatthiozonid 125.
 Lindi-Kopal 160.
 LINKENBACH-Herd 31.
 Linoleumwichse 719.
 Linsenapparat 555.
 Lipase 440, 442.
 Lipobiolith 759.
 Lipojodin 205.
 Lipsialampe 254.
 Lithargyrum 711.

Lithiumchlorid 124.
 Lithol-echtscharlach 113.
 – rot 113.
 Lithopone 182.
 Löffelzündung 236.
 Logwood 541.
 London Standard Spermaceti Candle 261.
 Löschvorrichtungen 235.
 Löwenbier 509.
 Luban Matti 156.
 Lucidol 391, 664.
 Luft 135.
 – druckzünder 241.
 – gas 207, 368.
 – gaslicht 247.
 – gasglühlicht 250.
 – hefe 486.
 – lichtbad 129.
 – separation 17, 39.
 – wasserweiche 435.
 Lukaslampe 211.
 – Brennstoffkosten 268.
 – Brennstoffverbrauch 268.
 – Lichtstärke 268.
 Lumenstunde 260.
 Luminal 168.
 Luminous Arc-Lamp 287.
 LUMMER-BRODHUN-Photometer 263.
 Lupulin 426.
 – säure 427.
 Lutabrenner 248.
 Lux 260.
 LYSTER-Prozeß 648.

M.

Machs allein 748.
 Maclurin 345.
 Madagaskar-Kopal 160.
 Madrasblau 570.
 Magazinlampen 285.
 Magdalarot 76.
 Magnesia 613.
 – bleichflüssigkeit 662.
 Magnesium 402, 727, 728, 753.
 – acetat 689.
 – borate 730, 743.
 – carbonat 411, 412, 696.
 – chlorid 124, 172, 411, 415, 689.
 – hypochlorit 662.
 – perborate 666, 750.
 – perhydrol 664.
 – sulfat 124, 411, 538, 662.
 – superoxyd 663, 664.
 Magnetit-elektrode 276.
 – lampen 287.
 Mahlgänge 22.
 Mais 392.
 Maische, enzymatische Kraft 467.
 – filter 460, 462, 471.
 – kochen 467.
 – Kongreßverfahren 522.
 Maischen 463.
 – Eiweißabbau 465.

Maischen, Extrakt 463.
 – Praxis 467.
 – Theorie 463.
 – Verzuckerung 46.
 – Würze 463.
 Maische, Verzuckerung 522.
 Maisch-pfanne 460.
 – verfahren 468.
 Mako 190.
 Malachitgrün 11, 185.
 Maleinsäure 400.
 Malonsäure 167.
 Malonylharnstoff 167.
 Malz 432.
 – Abdarrtemperatur 456.
 – Althausen 447.
 – Analyse 521.
 – Aufbewahrung 457.
 – Auflösung 444, 522.
 – Ausfuhr 532.
 Malzbereitung 431, 443.
 – Kastensystem 447.
 – Keimapparate 447.
 – Trommelanlage 450.
 – Trommelmälzerei 447.
 Malz-bier 507, 508, 518.
 – Blattkeimentwicklung 521.
 – Brechhausen 446.
 – Darrdauer 456.
 – Darrdiagramme 457.
 – Darren 452.
 – diastatische Kraft 522.
 – Dortmunder 444.
 – Einfuhr 532.
 – Eiweißbestimmung 521.
 Mälzen 441.
 – Enzyymbildung 442.
 Malzentkeimungsmaschine 458.
 Mälzerei 431.
 Malz-extrakt 536.
 – Extraktbestimmung 521.
 – extraktbier 518.
 – Galopphaufen 447.
 – Geruch 521.
 – Greifhausen 447.
 – Haufenführung 444.
 – Hektolitergewicht 521.
 – Junghausen 446.
 – Keimdauer 445.
 – Keimtrommeln 450.
 – kraftbier 518.
 – Luftbefeuchtungsanlage 449.
 – Mehlkörperbeschaffenheit 521.
 – Mineralstoffe 467.
 – Münchener 444.
 – Naßhausen 446.
 – Pilsener 444.
 – putzmaschine 458.
 – Reinigung 457.
 – Säurebestimmung 522.
 – schrot 459.
 – Schrotten 458.
 – Schwefelung 522.

Malz-Tausendkorn-gewicht 521.
 – Trockenhausen 446.
 – Trocknen 452.
 – überlöstes 444.
 – überwachsenes 444.
 Mälzungsschwand 457.
 Malz, unterlöstes 444.
 – Wachhausen 447.
 – Wärmestarre 453.
 – Wasserbestimmung 521.
 – Widern 444.
 Manamyrin 159.
 Mandarinenöl 333.
 Manelemisäure 159.
 Maneleresen 159.
 Mangan-borate 128, 744.
 – dioxyd 128.
 – grün 174.
 – jodbehensaures 205.
 Mangano-borat 748.
 – metaborat 744.
 – orthoborat 744.
 – tetraborat 744.
 Mangan-oxyd 174, 612.
 – superoxyd 174, 327, 748.
 Manila-Elemi 159.
 – Kopal 160, 161.
 MANNESMANN-Brenner 220.
 Mannit 154.
 Maracaibobalsam 148.
 Marmmen 731.
 Marineblau 120.
 Markasit 584, 760.
 Mars-bier 509, 518.
 – rot 98.
 MARTENS Spiegelapparat 267.
 Märzenbiere 517.
 Massicot 697, 711.
 Masticinsäure 162.
 Masticolsäure 162.
 Masticonsäure 162.
 Masticoresen 162.
 Mastix 162.
 Matlockit 709.
 Mattglas 230.
 Mauvein 69.
 Meerschäum 239.
 Mehle 15, 122.
 Meisterzünder 240.
 Mekkabalsam 149.
 Melasse 406.
 – schlempe 406.
 Melierterze 649.
 Membranzünder 242, 244.
 Mendipit 709.
 Mennige 697.
 Mennige 697.
 – Analyse 702.
 – Eigenschaften 702.
 – Literatur 701.
 – Verwendung 703.
 Menthon 538.
 Mercaptan 12.
 Mercurisalicylsäure-anhydrid 342.
 Messermaschine 194.
 Messing, bleihaltiges 703.
 Meta-bleisäure 713.

Meta-borsäure 734.
 – chrombraun 101.
 – chromfarben 101.
 – copaivasäure 148.
 Metall-bearbeitung, auto-gene 42, 368.
 – drahtlampe 293, 300.
 Metalle, Beizen 206.
 Metallfadenlampen 277, 293.
 Metallisierte Kohlefadenlampe 291, 297.
 Metall-spritzverfahren 141.
 – technik 205.
 – weiß 696.
 Metanil-gelb 93, 97.
 – säure 202, 376, 383.
 – säure-azo-dimethylanilin 97.
 Metaphenylenblau 73.
 Meth 408.
 Methan 135, 137.
 Methylal 394.
 Methyl-alkohol 330, 343.
 – anthranilsäure 333.
 – anthranilsäuremethyl-ester 333.
 – anthranol 313.
 – benzanthron 313.
 – bromid 14.
 – butansäure 134.
 – chlorid 8, 9.
 Menthylen-blau 185, 301, 578, 579.
 – digallussäure 537.
 – dioxydihydroisochinolin 397.
 – dioxynitrostyrol 397.
 – dioxytetrahydroisochinolin 398.
 – grau 568.
 – grün 578, 579.
 – violett 72, 73.
 Methyl-homopiperonylamin 398.
 – orange 80.
 – oxanthranol 313.
 – phenylpyrazolon 97, 105, 106, 113.
 – phenylpyrazolonsulfosäure 97.
 – rosolsäure 40.
 – toluidin 40.
 – violett 388, 393.
 – weinsäure 13.
 – zahl 146.
 Mexiko, Bleiproduktion 653, 654.
 MICHLERS Hydrol 314.
 – Keton 387.
 Mikado-braun 111.
 – gelb 111.
 – goldgelb 111.
 – orange 111.
 Milch-glas 230.
 – säure 412, 481, 485.
 – säurepilze 486.
 – saures Aluminium 122.
 Mild Ale 509, 518.
 Millenium-brenner 214.

- Millennium-gasverdichter 233, 234.
 — licht, Brennstoffkosten 268.
 — licht, Brennstoffverbrauch 268.
 — licht, Lichtstärke 268.
 Mimetesit 583.
 Mindestbeleuchtung 272.
 Minen 704.
 — presse 705, 706.
 Mineral-bäder 124.
 — gelb 697.
 — weiß 179.
 — zinnober 697.
 Miniaturlampe 284.
 Minium 697.
 Mirbanöl 371; s. a. Nitrobenzol.
 Mischerze, Verhüttung 650.
 Mittel-erz 15.
 — kornaufbereitung 26.
 MK-Lampe 291.
 Moderateurlampe 207.
 Modernblau 570.
 Moffetofen 595.
 Mogador-Sandarak 163.
 Monoazofarbstoffe 90.
 Monopol-schwarz 576.
 Montanwachs 718, 761.
 Montgolfiären 136.
 Moor 126.
 — bäder 124, 126.
 — bädersalz 124.
 MOORE-Licht 276, 289, 290.
 Mörser 18.
 Mosambique-Kopal 160.
 Muffelofen 698.
 Mühlen 18, 22.
 — anlage 460.
 Mühlhausener Weiß 696, 716.
 Multiplex-Fernzündler 245.
 — hahnöffner 246.
 — schalter 245.
 Münchener Bier 414, 499, 513, 517.
 — Leitungswasser, Analyse 417.
 — Weißbier 508.
 Musikinstrumententeile 657.
 Myrcen 426.
 Myrrhe 153, 154, 155, 345.
- N.**
- Nachsetzmaschine 28.
 Nacht-blau 388.
 — grün 304.
 Nahrungsmittel, Konservierung 329.
 Naphthalin 92, 332, 361, 365.
 — säure 361.
 Naphthalol 407.
 Naphthamin-gelb 110, 111.
 — echtscharlach 108.
- Naphthazinblau 73.
 Naphthindon 96.
 Naphthionsäure 62, 63, 66, 82, 83, 89, 94, 97, 98, 102, 105, 106, 116, 201, 202, 318, 323, 387.
 — azo-chromotropsäure 99.
 — azo-G-säure 98.
 — azo-naphthol-sulfosäure 101.
 Naphtho-chinonanilide 75.
 — chinone 69.
 Naphthol 62, 65, 66, 87, 88, 94, 96, 97, 98, 101, 104, 108, 109, 111, 112, 113, 115, 116, 187, 203, 312, 323, 328, 386, 390, 407, 571.
 — blau 185.
 — blauschwarz 89, 90, 99, 100.
 — disulfosäure 82, 83, 97, 98, 107, 114, 116, 204, 324, 389, 751.
 — orange 97.
 — salol 407.
 — schwarz 98, 99, 573, 576.
 — sulfosäure 62, 67, 68, 77, 82, 83, 84, 98, 100, 101, 102, 105, 107, 108, 112, 201, 203, 322, 323, 359, 360, 386, 389.
 — trisulfosäuren 98.
 Naphtholum benzoicum 386.
 Naphtho-phenazin 68.
 — phenosafranine 75.
 — safranine 75.
 Naphthylamin 64, 65, 72, 76, 82, 88, 89, 100, 109, 111, 112, 113, 115, 118, 324, 359, 360, 387, 389, 407, 751.
 — äther 109.
 — azo-chromotropsäure 99.
 — azofarbstoffe 89.
 — azo-G-säure 98.
 — azo-naphthol 755.
 — azo-naphthol-disulfosäure 98.
 — azo-R-säure 92, 98.
 — bordeaux 61.
 — disulfosäure 66, 325.
 — disulfosäure-azo-naphthylamin-diphenylphenylendiamin 99.
 — disulfosäure-azo-toluidin-azo-R-säure 98.
 — orange 111.
 — schwarz 67, 99, 573.
 — sulfosäure 66, 67, 86, 88, 100, 105, 106, 107, 202, 203, 407; s. a. Naphthionsäure.
 — sulfosäure-azo-naphthol 113.
- Naphthylamin-sulfosäure-azo-naphthol-sulfosäure 98.
 — sulfosäure-azo-naphthylamin-azo-naphtholsulfosäure 99.
 — sulfosäure-azo-naphthylaminsulfosäure-azo-naphthylaminsulfosäure-azo-phenyl-l-säure 110.
 Naphthyl-blau 76.
 — blauschwarz 99.
 Naphthylendiamin 99.
 — sulfosäure 103.
 — sulfosäure-azo-naphthylaminsulfosäure-azo-γ-säure-azo-methylketol 110.
 Naphthyl-phenazonium-farbstoffe 76.
 — phenylketon 313.
 — rosanilinsulfosäure 406.
 — rot 76.
 — tolylketon 313.
 — violett 76.
 Narcoform 8.
 Naß-fäule 760.
 — pochwerke 20.
 — presse 769.
 Naßpreß-mundstück 769.
 — steine 769.
 Natal-Aloe 157.
 Natrium 402, 663, 727.
 — arsenat 707.
 — arsenit 707.
 — bicarbonat 121, 124, 125, 127.
 — bisulfat 122, 733.
 — bisulfit 311, 666, 669, 678.
 — borate 742.
 — bromid 124.
 — carbonat 125, 411.
 — chlorid 124.
 — fluorid 402.
 — hydrosulfit 538, 669, 677.
 — hypochlorit 662.
 — metaborat 742.
 — nitrit 175, 697.
 — orthoplumbat 713.
 — perborat 128, 536, 659, 667, 749.
 — perborat, Eigenschaften 747.
 — percarbonat 667.
 — persulfat 659, 666, 676.
 — salicylat 14, 184.
 — sulfat 116, 124, 125, 180.
 — sulfid 40.
 — sulfit 206.
 — superoxyd 380, 390, 659, 663, 667, 673, 674, 679.
 — superoxyd, Einstreuapparat 664.
 — superoyd, Verunreinigungen 663.
 — tetraborat 736.
 — thiosulfat 10.
 Natronsalpeter 174.
- Naturbleiche 658.
 Neapelgelb 697.
 Nebenschlußlampe 278, 279.
 Neon 135, 290.
 NERNST-Lampe 277, 292.
 — Projektionslampe 292.
 Nerol 384.
 Neroliöl 333.
 Nerolschwarz 99.
 Neu-blau 186, 187.
 — gelb 81, 711.
 — phosphin 96.
 — solidgrün 304.
 Neutralblau 75.
 Neuweiß 179.
 Ngai-Campher 752.
 Nickel-borate 744.
 — oxyd 303, 305.
 — Schweißen 46.
 Niederdrucklampe 231.
 — licht 211, 219.
 — starklichtbrenner, Lichtverteilung 229.
 — starklichtlampe 207, 223, 224, 325.
 Niederlande, Bierausfuhr 534.
 — Bierbesteuerung 527.
 — Biereinfuhr 534.
 — Biererzeugung 533.
 — Brauereien 533.
 — Braustoffverbrauch 533.
 Niederschlags-bleiweiß 685.
 — bleiweißfabrik 686, 688.
 — verfahren 685.
 Nigrin 157.
 Nigrisin 568.
 Nigrophor 112.
 Nigrosine 74, 75, 83.
 Niobeöl 330.
 Nitra-Lampe 295, 297, 298.
 Nitranilin 14, 63, 65, 67, 82, 85, 86, 95, 99, 110, 112, 114, 115, 323, 377, 378, 537, 580.
 — azo-chromotropsäure 99.
 — azo-naphthol 92, 111, 113.
 — azo-salicylsäure 100.
 — rot 60, 112, 113.
 — sulfosäure 384.
 — sulfosäure-azo-naphthol 113.
 Nitranisol 320, 378.
 Nitrazol 86, 187.
 Nitrierapparat 372, 373, 374, 375.
 Nitroamino-diphenylaminsulfosäuren 73.
 — naphtholsulfosäure-azo-naphthol 102.
 — phenole 101.
 — phenolsulfosäure-azo-naphthol 101.
 Nitro-anisidin 112, 115, 116.
 — azofarbstoffe 92.

- Nitro-barbitursäure 168.
 – benzaldehyd 304, 305, 306, 311, 331.
 – benzaldehyddiacetat 306.
 – benzidine 322.
 Nitrobenzol 75, 77, 78, 79, 119, 316, 371, 378.
 – Darstellung 371.
 – diazoniumchlorid 87.
 – Eigenschaften 376.
 – Giftigkeit 376.
 – sulfochlorid 383.
 – sulfonamid 383.
 – sulfosäure 376, 383.
 – Sulfurierung 383.
 Nitro-benzoesäure 305, 306, 327, 330, 331, 333.
 – benzoylchlorid 108.
 Nitrobenzyl-alkohol 305, 307.
 – anilinsulfosäure 305.
 – chlorid 305, 306, 331.
 – ester 305.
 Nitro-benzylidensulfanilsäure 305.
 – cellulose 7.
 Nitrodiazo-benzol 537.
 – benzolchlorid 109, 112.
 – naphtholsulfosäure 86.
 Nitrodiphenyl-amine 114, 378.
 – aminorange 113.
 – aminsulfosäure 187.
 Nitro-naphthalin 328.
 – naphthole 327.
 – phenetidin 112.
 – phenetol 378.
 – phenol 75, 378.
 – phenoläther 320.
 – phenylbrenztraubensäure 306.
 – phenylendiamin 106, 318.
 Nitrophenyl-milchsäure-methylketon 306.
 – nitromethan 306.
 – tolylaminsulfosäure 384.
 Nitrosalicylsäuren 342, 343.
 Nitrosamin 86, 112.
 Nitrose 85.
 Nitroseide, Bleichung 672.
 Nitroso-äthyltoluidin 73.
 – diäthylanilin 76, 187.
 – dimethylanilin 10, 70, 71, 72, 73, 75, 76, 185, 187, 306, 308.
 – naphthol 101.
 Nitrotoluidin 112, 113, 203.
 Nitrotoluol 117, 118, 304, 305, 306, 307, 331, 332, 376.
 – Chlorierung 305.
 – sulfosäure 63, 65, 110, 111.
 Nitro-xylol 120.
 – zimtsäuren 304, 305.
- Noir réduit 569.
 Nordamerika, Bleiproduktion 653.
 Norddeutsche Biere 513.
 Norddeutsches Brausteuergebiet 529, 533.
 Norhydrastinine 397.
 Norhydrastininjodmethylat 397.
 Normalbeleuchtung 269.
 Norwegen, Bierbesteuerung 528.
 – Biererzeugung 533.
 – Bierkonsum 534.
 – Bleiproduktion 653.
 – Brauereien 533.
 – Braustoffverbrauch 533.
 Notendruckplatten 657.
 Novozon 664.
 Nuanciersalz 112.
 Nürnberger Bier 517.
 Nuttharz 156.
 Nyanzaschwarz 110.
- O.**
- Ober-gärung 486, **488**.
 – hefen 486.
 – läufermühle 22.
 Öl-bleiweiß 682, 688, 690.
 – dämpfe 138.
 Öle, Bleichung 673.
 Ölgas 207.
 – brenner 250.
 – licht 247.
 Olibanoresen 156.
 Olibanum 155.
 Öllampe 207.
 Ölschiefer 759.
 Opalinglas 230.
 Opiansäure 396.
 Opobalsamum 149.
 Opoponax 155.
 Oporesinotannol 155.
 Orange 90, 91, 93, 94, 113.
 – gold 539.
 – mennige 697, 702. •
 Orgelpfeifen 651.
 Orizolin 160.
 Orleans 538.
 Orthobleisäure 702.
 Oseret 582.
 Osmium 277.
 – lampe 277, 292.
 Osram-Axiallampe 298.
 – Halbwattlampe 295.
 – Lampe 293.
 Österreich, Biererzeugung 533.
 – Braustoffverbrauch 533.
 – Gerstenanbau 530.
 – Hopfenanbau 530.
 Österreich-Ungarn, Bierausfuhr 534.
 – Biereinfuhr 534.
 – Biererzeugung 533.
 – Bierkonsum 534.
 – Bleiproduktion 653, 656.
 – Brauereien 533.
- Österreich-Ungarn, Braustoffverbrauch 533.
 Ostseebernstein 166.
 Oxal-essigester 97.
 – säure, 40, 154, 304.
 Oxamin-blau 320.
 – schwarz 320.
 – violett 317.
 Oxanthranol 313.
 Oxidiser 689.
 Oxy-acanthin 393.
 – anthrachinone 736.
 – azobenzol 87, 119.
 – azofarbstoffe 94.
 – benzaldehyd 156, 308, 311.
 – benzaldehyd-phenylhydrazon 309.
 – benzaldoxim 309.
 – benzbrenner 368.
 – benzoessäure 309, 334, 335, 344.
 – benzylmethylen-glykolanhydrid 131.
 – carbid 176.
 Oxydase 440.
 Oxydationsschwarz 566.
 Oxy-diaminschwarz 567.
 – diphenylsulfid 381.
 – naphthacenchinon 736.
 – naphthoesäure 112.
 – naphthoesäureanilid 112.
 – phenazine 68.
 Ozetbäder 128.
 Ozobenzol 365.
 Ozokerit 720, 721.
 Ozon 659, 668.
 Ozonit 667, 748.
 Ozonkammern 668.
- P.**
- Palabietinolsäure 165.
 Palatinit 670.
 Palatin-rot 98.
 – schwarz 99.
 Pale Ale 509, 517, 518.
 Palembang-Benzoe 158, 326.
 Palidol 676.
 Palmendrachenzblut 158.
 Panaresinotannol 155.
 Panaxresen 155.
 Pandemit 730, 732, 739.
 PAPE-Verfahren 650.
 Papierindustrie 58.
 PAPINScher Kochtopf 54.
 Para-braun 537.
 – copaivabalsam 148.
 – copaivasäure 148.
 – cumaron 7.
 Paracumarsäure 145, 156; s. a. Cumarsäure.
 – erythroresinotannol-ester 156.
 – resinotannolester 157.
 – xanthoresinotannol-ester 156.
 Parafarben 109.
 Paraffin 206, 364, 720, 721.
- Para-formaldehyd 122.
 – nitranilinrot 60.
 – phenylenblau 74.
 – phorfarben 109.
 – rosanilin 41.
 – rosolsäure 40.
 – rot 112.
 Pariser Rot 697.
 PARKES-Prozeß 637.
 Parkettwichse 719.
 Pasteurisieren 515.
 Patent-blau 120, 575.
 – grün 304.
 PATTINSON-Prozeß 633, 637.
 PATTISSON-Bleiweiß 696, 709.
 Pech, Aschegehalt 523.
 – fackel 206.
 – geschmack 523.
 – kohle 760, 763.
 – Schmelzpunkt 523.
 – Viskosität 523.
 – Wassergehalt 523.
 Peddig 679.
 Peddy 679.
 Pediococcus viscosus 520.
 Pelze, Bleichung 675.
 Penang-Benzoe 158.
 Pendel 219.
 Penfieldit 709.
 Pentabromäthylbenzol 8.
 Pentaigas 250.
 Pentanlampe 261.
 Pentosane 466.
 Peptase 420, 440, 441, 464, 465, 497.
 Peptone 420.
 Perato 748.
 Per-borat 672, 674.
 – borate **744**.
 – borate, Literatur 750.
 – borax 749.
 Pergenol 748.
 Permanentweiß 173, 179.
 Peroxyde 662.
 Peroxyl 748.
 Perplex 748.
 Persalze 659, 666.
 Persil 667.
 Perstabilit 665.
 Perubalsam 146, 147, 149, 150, 391.
 Peruvial 150.
 Petermannbier 509, 518.
 Petroleum 138, 207, 251, 322.
 – dochtbrenner 255.
 – glühlichtlampe 208, 255.
 – Heizwert 252.
 – lampe 251, 256, 262.
 – licht, Brennstoffkosten 269.
 – licht, Brennstoffverbrauch 269.
 – licht, Lichtstärke 269.
 – Verdampfungswärme 252.
 Pfannenofen 701.
 Pflanzenextraktbäder 124, 125.
 Phellandren 156.

- Phenacetincarbonsäure 301.
 Phenakit 401.
 Phenanthrenchinon 69, 76.
 Phenanthrophenazin 68.
 Phenazin 68.
 Phenetidin 100.
 Phenol 8, 40, 65, 88, 89, 105, 106, 107, 309, 334, 381, 382.
 — äther 309.
 — carbonsäuren 341.
 Phenole 70, 87, 129, 130, 145, 309, 314.
 Phenol-natriumcarbon-säure 336.
 — sulfosäure 102, 321.
 Phenosafranin 71, 72.
 Phenyl-azimidobenzol 80.
 — benzol 536.
 — chinolincarbonsäure 13.
 — cinchoninsäure 13.
 Phenylendiamin 11, 42, 62, 63, 65, 66, 67, 72, 74, 77, 79, 81, 82, 90, 95, 96, 98, 101, 103, 109, 111, 204, 312, 370, 377, 537.
 — azo-chromotropsäure 99.
 — disulfosäure 202.
 Phenyl-hydrazin 97.
 — hydrazinsulfosäure 97.
 — hydroxylamin 376.
 — kohlsäure 335.
 — leukauramin 314.
 — methylpyrazolon 101.
 — naphthophenazoniumchlorid 68.
 — naphthylamin 72, 75, 320, 388.
 — naphthylaminsulfosäure 100.
 — pararosanilin 540.
 — phenanthrophenazoniumchlorid 68.
 — phenazoniumchlorid 68.
 — phenazoniumfarbstoffe 76.
 — phenylendiamin 69, 71, 73, 76.
 — phosphat 537.
 — propylalkohol 150.
 — pyrazolonderivate 87.
 — pyrazolone 97.
 — rosanilin 540, 541.
 — rosanilindisulfosäure 538.
 — rosindulin 75, 82.
 — rosindulindisulfosäuren 75.
 — rosindulintrisulfosäuren 75.
 — salicylat 343.
 — toluazoniumchlorid 72.
 — toluyldiamin 73.
 Philippinen-Kopal 161.
 PHILIPS-Projektorlampe 298.
- Phlobaphene 159, 473.
 Phloroglucin 378.
 Phloxin 125.
 Phosgen 12, 107, 201, 324, 325, 388.
 Phosphor 8, 236.
 — chlorid 349.
 — pentachlorid 380, 382.
 — säure 9, 429.
 — wasserstoff 236.
 Photometer 262, 263.
 — bank 265, 266.
 Photometrie, Literatur 268.
 Phthalaminsäure 332.
 — imid 332.
 — säure 328, 361.
 — säureanhydrid 536.
 — säureborneolester 752.
 Phthalyl-chlorimid 332.
 — hydroxylamin 332.
 Phytase 420, 440.
 Phytin 440, 467.
 Pianzit 167.
 Pigment-chromgelb 113.
 — echtgelb 113.
 — echtrot 113.
 — farben 95, 112.
 — rot 113.
 — scharlach 113.
 Pikramin-blau 117.
 — säure 101.
 Pikrinsäure 342, 380.
 — äther 380.
 Pikrylchlorid 378, 380, 381.
 Pilsener Bier 413, 428, 499, 517.
 — Leitungswasser, Analyse 417.
 — Urquell 517.
 Pilzbrenner 207.
 Pimarsäure 163, 165.
 Pimarolsäuren 165.
 Pimelinsäure 342.
 Pine gum 163.
 Pinen 147, 153, 156, 753.
 — chlorhydrat 753.
 Pink 576.
 Pinnoit 743.
 Pinoxic 126.
 Plan-herde 30.
 — Schneidmaschine 547.
 Platin 236.
 — licht 207.
 — motor 236, 239.
 Plutoformfarben 109.
 Pneumaluftdruckzünder 241.
 Poch-gerinne 21.
 — kopf 20.
 — rolle 21.
 — satz 20.
 — schuh 20.
 — schlage 18.
 — sohle 20.
 — stempel 20.
 — stuhl 20.
 — trübe 22.
 — werke 18, 20, 22.
 — werkssäulen 20.
 Polarkurven 229, 230, 231, 232, 268. ○
- Poly-azofarbstoffe 90, 91.
 — nitrobenzole 376.
 — oxycarbonsäuren 344.
 Ponceau 92, 93, 98.
 Porter 509, 513, 517, 518.
 POETSCHS Gefrierverfahren 765.
 Pottasche 124.
 POTTER-Verfahren 647.
 Pressenhaus 775.
 Preßform 774.
 Preßgas-brenner, Lichtverteilung, 228, 229, 231.
 — erzeugung 232.
 — flamme 210.
 — lampe 225, 226.
 — lampe, Lichtverteilung 231, 232.
 — licht 207.
 Preßkopf 773.
 Preßluft 227.
 — erzeugung 232.
 — lampe 227.
 Preßpetroleumlampe 256.
 PRIESTS Verfahren 696.
 Primulin 104, 202.
 — azo-acetessiganilid 105.
 — azo-acetessigester 105.
 — bordeaux 104.
 — rot 104.
 — sulfosäure 202.
 Propionsäure 399.
 Protocatechusäure 344.
 Provinzweißbier 507, 508.
 Prudhommeschwarz 568.
 Prune 346, 570.
 Pschorrbräu 517.
 Pseudo-resine 146.
 — rosolsäure 40.
 Pyoktaninum aureum 40.
 Pyraminorange 106, 318.
 Pyrantin 401.
 Pyrazine 69.
 Pyro-borsäure 734.
 — gallol 100, 346.
 — morphit 582, 583, 586.
 — pissit 755, 759.
 — rhetin 167.
 Pyridin 381, 402, 709.
 Pyrrol 399.
- Q.**
- QUAGLIO-Bäder 127.
 Quarz 589.
 — glas 288.
 — lampe, medizinische 288, 289.
 — Quecksilberlampe 288, 297.
 Quecksilber 287.
 — bäder 125.
 — dampf - Gleichrichter 287.
 — dampflampe 287.
 — elektrode 276.
 — falle 35.
 — salicylat 342.
 Quellsalzseiten 126.
- Quetsch-gold 539.
 — walze 705.
 Quickmühle 35.
- R.**
- Radialgelb 113.
 Radioaktivität 129.
 Radiosolbad 129.
 Radiozon-Kompressen 129.
 Radium-Badekapseln 129.
 — bäder 124, 129.
 — Keil-Badetabletten 129.
 — schlamm 129.
 — schwarz 579.
 Raffinierkessel 634.
 Raffinose 486.
 Rapsöl 204.
 Rasenbleiche 658, 668, 673.
 Regeldüse 212.
 Regenerativlampen 207.
 Reibungsprozeß 17.
 — nach WITT 38.
 Reibzünder 236.
 Reichenhall 124.
 REIMER-TIEMANNSche Reaktion 309.
 Rein-benzol 364.
 — harz 145.
 — kohle, homogene 281.
 Reinkohlenbogenlampe 275, 281, 300.
 — Betriebskosten 297.
 — Brenndauer 282.
 — Lichtausbeute 282.
 — Lichtstärke 281.
 — Typenbezeichnung 281.
 REISCHAUERScher Stern 522.
 RENARD-SURCOUFsche Gaswage 143.
 Resen 145, 148, 162, 164, 165, 166.
 — $C_{15}H_{30}O$ 159.
 — $C_{17}H_{18}O_2$ 149.
 — $C_{21}H_{40}O$ 147.
 — harze 146.
 Reserveeiweiß 441.
 Resina Pini 162.
 Resine 145.
 Resinit 129.
 Resinole 145.
 Resinol-ester 145.
 — harze 146.
 — resine 145.
 — säureharze 146.
 — säuren 145.
 Resinotannol $C_{18}H_{30}O$ 153.
 — $C_{18}H_{30}O_3$ 152.
 — $C_{22}H_{26}O_6$ 157.
 Resino-tannole 145.
 — tannolester 145.
 — tannolharze 146.
 Resorcin 65, 66, 83, 88, 96, 101, 116, 301, 310, 345, 360, 383, 401.
 — aldehyd 310.

- Resorcinaldehydanil 310.
 Resorcyssäure 345.
 Reten 165, 361.
 Retinit 167, 761.
 Réversibles 573.
 Revolverofen 182.
 Rhodamin 401.
 Rhodanzinn 385.
 Rhoduline 73.
 Rhodulinviolett 73.
 Ricinusöl 61.
 Ringbrenner 207.
 RITTINGERSche Formel 19.
 Rohbenzol 361.
 — Gewinnung 363.
 Rohlederit 167.
 Rohr 675.
 Röhrentrockenapparat 770, 771.
 Rohrzucker 419.
 Roller-gin 194.
 Rolloch 767.
 Rollquetschen 22.
 Rollstein-Kopal 161.
 Rongalit 323, 324, 359, 385, 386, 390, 558, 670, 675.
 ROPP-Ofen 603, 604, 631.
 Rosanilin 185.
 Rosanthrene 108.
 Rosazurine 107.
 ROSENSTIEHLS Grün 174.
 Rosindon 69, 75.
 — sulfosäuren 75.
 Rosindulin 69, 75.
 Rosolsäure 40.
 Rostbeize 576.
 Röstbitter 454.
 Rosthornit 167.
 Rostinzünder 243, 244.
 Röstofenflugstaub 586.
 Röstung 16, 33.
 — chlorierende 34.
 — oxydierende 34.
 Röstvorrichtungen 600.
 Rot-bleierz 583, 710.
 — eisenstein 718.
 Rötöl 726.
 Rotgold 539.
 R-Salz 98.
 R-Säure 98.
 Rüböl 204.
 — lampe 206, 251.
 Rufigallussäure 346.
 Rumänien, Bierbesteuerung 529.
 — Biererzeugung 533.
 — Brauereien 533.
 — Braustoffverbrauch 533.
 — Gerstenanbau 530.
 Rund-herde 30, 31.
 — hochofen 617.
 Rußland, Bierbesteuerung 528.
 — Biererzeugung 533.
 — Bierkonsum 534.
 — Bleiproduktion 653.
 — Brauereien 533.
 — Braustoffverbrauch 533.
 Rußland, Gerstenanbau 530.
 Rusticusbrenner 253.
 S.
 Saal-streuwachs 725.
 — wachs 725.
 Sabromin 205.
 Saccharin 333, 334, 346.
 Saccharin, Darstellung 349.
 — Eigenschaften 356.
 — Preis 357.
 — Raffination 348.
 — Schmuggel 358.
 — Wertbestimmung 356.
 — Wirtschaftliches 357.
 — Zölle 358.
 Saccharo-bacillus Pastorianus 520.
 — meter 505.
 — myces cerevisiae 481.
 Safranin 69, 72, 95, 96, 118, 185.
 — azodimethylanilin 96.
 Sagaresinotannol 155.
 Säge-entkernmaschine 195.
 — maschine 194.
 Sajodin 205.
 Salharz 158.
 Salicinschwarz 102, 575.
 Salicyl-aldehyd 234, 308.
 — aldehydphenylhydrazon 309.
 — aldoxim 309.
 — ätherschwefelsäure 342.
 — glykuronsäure 342.
 Salicylige Säure 308.
 Salicylsäure 62, 64, 65, 77, 88, 100, 105, 106, 107, 145, 152, 201, 206, 309, 310, 312, 322, 333, 334, 359, 360, 387.
 — amyloster 343.
 — autoklav 337.
 — Bildung 335.
 — Dampfdestillation 340.
 — Darstellung 336.
 — Eigenschaften 341.
 — glykolester 11.
 — Lithiumsalz 342.
 — methylester 334, 342, 343.
 — naphthylester 407.
 — Natriumsalz 342, 389.
 — phenylester 343.
 — Reinheit 342.
 — Reinigung 339, 340.
 — Salze 342.
 — Sublimation 340.
 — Wismutsalz 342.
 Salicylursäure 342.
 Saligenin 309.
 Salinaphthol 407.
 Salipyrin 342.
 Salmiak 40, 710.
 Salmrot 107.
 Salol 342, 343.
 Salophen 342.
 Salpeter 236.
 Salpetrige Säure 96, 672.
 Salvatorbier 517.
 Salz-bäder 124.
 — säure 124, 125, 127.
 — säure, Darstellung 351.
 Samenhefe 481.
 Sanatol 61.
 Sandaracinolsäure 163.
 Sandaracinsäure 163.
 Sandaracolsäure 163.
 Sandaracopimarsäure 163.
 Sandaracoresen 163.
 Sandarak 163.
 Sandbäder 129.
 Sande 15.
 Sandlerbräu 517.
 SANDOWSche Bäder 127.
 Sandsetzmaschinen 26.
 Sangajol 722.
 Sansibar-Kopal 160.
 Santalolkohlensäureester 719.
 Sapagen 155.
 Saponin 127, 162, 748.
 Sapozen 667.
 Saproelkohlen 758.
 SARASONSche Bäder 125.
 — Sauerstoffbäder 128.
 Sarcinebakterien 520.
 Sarkosin 406.
 Sassafrasöl 126.
 Saturnzinnober 697.
 Sau 454.
 Sauerstoff 179, 713.
 Sauerstoffbäder 124, 748.
 — ELBSche 128.
 — ELKANSche 128.
 — SARASONSche 128.
 — ZUCKERSche 128.
 Saulharz 158.
 Säurealizarin-blauschwarz 102.
 — braun 101.
 — granat 101.
 — schwarz 101, 573, 575.
 Säure-cyanine 73.
 — gelb 81.
 — schwarz 573.
 — violett 388, 575.
 — zahl 146.
 SAVELSBERG - Verfahren 598, 607.
 Saw-gin 194.
 Saxonialampe 257.
 Scammonium 164.
 Schabin 539.
 Schachtöfen 601.
 Schädel, Bleichung 674.
 SCHÄFFER-Salz 752.
 Schalenmühle 35.
 Schaugläschen 497.
 SCHEELEScher Ätznatronprozeß 711.
 Scheide-bank 17.
 — eisen 17.
 — gold 539.
 — hammer 17.
 — platte 17.
 Schellack 164.
 Schellack, Bleichung 675.
 — ersatz 130.
 Schieferbleiweiß 693.
 Schlackenröstung 597.
 Schlagmaschine 540.
 Schlambäder 124, 126.
 Schlämme 15.
 Schlammwäsche 30.
 Schleuderapparat nach PAPE-HENNEBERG 39.
 Schlieche 15.
 Schlitzschurre 767.
 Schmetterlingsbrenner 247, 248.
 Schmierseife 125.
 Schnee-flocke 748.
 — weiß 179.
 Schneiden, autogenes 42, 51.
 Schneidmaschine 245.
 Schnellstoßherd 31.
 Schnittbrenner 207, 208, 248.
 SCHÖNFELDScher Keimtrichter 424.
 SCHOOPSches Metallspritzverfahren 141.
 Schornsteinlampen 207, 213.
 Schottischer Herdofen 594.
 Schranzmühle 23.
 Schrensit 167.
 Schrot 651.
 — mühle 460.
 Schultheißbier 517.
 Schuppenglätte 711.
 Schüttel-herde 30.
 — siebe 25.
 Schüttofen 601.
 Schwarz-beize 568, 576.
 — bleierz 583.
 — harz 167.
 — salz 572.
 Schwarzer Körper 208, 209, 260.
 Schweden, Bierbesteuerung 528.
 — Biererzeugung 533.
 — Bierkonsum 534.
 — Bleiproduktion 653.
 — Brauereien 533.
 — Braustoffverbrauch 533.
 Schwefel 40, 104, 187, 307, 316, 370, 429.
 — antimon 236, 589.
 — äther 1.
 — bäder 123, 125.
 — barium 182.
 — blei 717.
 — calcium 125, 613.
 — eisenbad 125.
 — kalium 125.
 — kies 584.
 — kohlenstoff 325, 364.
 — natrium 125, 187.
 — säureanhydrid 350.
 — schwarz 380.
 — silber 582.
 — wasser 668.
 — wasserstoff 10, 124, 183.

- Schweflige Säure 303,
 381, 658, 659, 668,
 675, 677, 733.
 – Analyse 668.
 – Bleichwirkung 669.
 Schweißbrenner 47.
 Schweißen, Handschneid-
 vorrichtung 50.
 – von Aluminium 46.
 – von Blei 46.
 – von Eisen 45.
 – von Gold 46.
 – von Kupfer 46.
 – von Nickel 46.
 – von Silber 46.
 Schweißpulver 742.
 Schweißung, autogene,
 42, 43.
 Schweiz, Bierausfuhr 534.
 – Biereinfuhr 534.
 – Biererzeugung 533.
 – Bierkonsum 534.
 – Brauereien 533.
 – Braustoffverbrauch
 533.
 Schmelzkohle 760.
 Schwemmprozß 646.
 Schwerbenzol 361, 363.
 Schwerspat 169, 171, 174,
 175, 177, 179, 613,
 696.
 SCHWIENINGSche Masse
 713.
 Schwimm-kiste 461.
 – verfahren 17, 37.
 Sechswalzenmühle 459.
 Seesalz 125.
 Seife, Bleichung 676.
 – medizinische 126.
 Seifen-spiritus 126.
 – bäder 126.
 Sekretbehälter 144.
 Sela-beleuchtung 207.
 – brenner 214.
 – gasverdichter 234.
 – gemisch 227, 234.
 – zünder 242.
 Selbstzünder 236, 238.
 Semidinumlagerung 316.
 Senetazünder 246.
 Senf-bäder 126.
 – pulver 126.
 Serbien, Biererzeugung
 533.
 – Bleiproduktion 653.
 – Brauereien 533.
 – Braustoffverbrauch
 533.
 – Gerstenanbau 530.
 Sericin 186.
 Setocyanin 304.
 Setoglaucin 304.
 Settlers 35, 36.
 Setzmaschinen 26.
 Siam-Benzoe 157, 326.
 Sicherheitslampe 252.
 Siechenbier 517.
 Siemensdruckluft-
 zündung 241.
 Sierra-Leone-Kopal 161.
 Silber 582, 589, 612,
 637
 – erze 584.
 Silber-glätte 697, 711
 – Schweißen 46.
 – sulfid 646.
 – weiß 696, 708.
 Silicium 169.
 – tetrachlorid 9.
 Silvana 126.
 Simelit 167.
 Single action Macarthy
 gin 194.
 Sinter-maschine 609.
 – röstung 597.
 – Verfahren 598.
 Sirius-Lampe 293.
 Sitzbäder 129.
 Smaragd 401.
 Smyrna-Scammonium
 163.
 Socotra-Drachenblut 159.
 Soda 124, 125.
 – bäder 125.
 Soffioni 730.
 Solaröl 207.
 Solbäder 124.
 Solen 123.
 Solia 123.
 Solidgelb 81.
 Solidogen 107.
 Solventnaphtha 361.
 Somali-Myrrhe 155.
 Sommer-gerste 418.
 – rapsöl 261.
 Somnoform 8, 9.
 Sonnen-bäder 129.
 – gelb 110.
 Soupleseide 672.
 Spaltpilze 486.
 Spanien, Biererzeugung
 533.
 – Bleiproduktion 653,
 654.
 – Brauereien 533.
 – Braustoffverbrauch
 533.
 – Gerstenanbau 530.
 Spar-bogenlampe 284,
 297.
 – brenner 213.
 Sparer 279.
 Spatenbräu 517.
 Species aromaticae pro
 balneo 125.
 Speise 612, 625.
 Spelzen-gerbstoff 436.
 – harz 436.
 Spezial-bronze 703.
 – messing 703.
 – Raspelmaschine 547.
 Spiegel-apparat 267.
 – folie 540.
 Spiraldrahtlampe 298.
 Spiritus 208.
 – dochtbrenner 253.
 – glühlichtlampe 208,
 253.
 – Heizwert 252.
 – licht, Brennstoffkosten
 269
 – licht, Brennstoffver-
 brauch 269.
 – licht, Lichtstärke 269.
 – Verdampfungswärme
 252.
 Spitz-kästen 26, 30.
 – luten 26, 28, 29.
 Spritblau 186.
 – gelb 80.
 Spritzwachs 719.
 Stadelröstung 601.
 Stahl-bäder 124.
 – kugeln 124.
 Stannichlorid 576.
 Stanniol 540.
 Stantienit 167.
 Stapel 196.
 Stärke 122.
 – Bleichung 677.
 – mehl 419.
 – Verzuckerung 464,
 465.
 Starklichtbrenner 221.
 – Lichtverteilung 228,
 229.
 Starklichtlampe 225.
 Staßfurtit 731, 734.
 Staub-hefen 497.
 – röstung 597.
 St. Denisrot 107.
 Stearin 206.
 – kerze 206.
 – säure 690.
 STEFAN-BOLTZMANN-
 sches Gesetz 209.
 Stehlicht 211.
 – brenner, Polarkurven
 214.
 Steinbrecher 17, 18, 19.
 Steinkohlen-gas 135, 137,
 207.
 – gaslicht 208.
 – teer 361, 386.
 Sternbrenner 207.
 Stickstoff 135, 137, 290.
 Stilben-gelb 110.
 – disulfosäure 311.
 Stocklack 164.
 Storax 150.
 – amerikanischer 151.
 Storesin 151.
 STORCH-MORAWSKISCHE
 Farbreaktion 147.
 Stoß-herde 30.
 – siebe 25.
 Stout 509, 513, 518.
 Strangpresse 769.
 Straßenbeleuchtung 207,
 241.
 – Berechnung 272.
 Straßenlampe 226.
 – dreiflammige 222, 226.
 – Lichtverteilung 231.
 – Zündung 236.
 Straßen-laternen 218.
 – photometer 266.
 Stroh, Bleichung 677.
 Stromapparate 26, 29.
 Strontium, behenolsaures
 205.
 Stückenbleiweiß 693.
 Stückerze 15.
 Stufentrommel 25.
 Stufferze 15.
 Stuhlrohr, Bleichung 678.
 Styracin 151, 156, 158.
 Styrax calamatus 151.
 Styrol 151, 158, 361, 365.
 Sublimatbäder 125.
 Succineine 401.
 Succinimid 399.
 – quecksilber 401.
 – silber 401.
 Succinit 166.
 Succinoabietinsäure 167.
 – borneotester 167.
 Succinyl-aminoanthrachi-
 non 401.
 – diaminoanthrarufin
 401.
 – salicylsäure 401.
 Sudhaus 462.
 – ausbeutefaktoren 477.
 – einrichtung 460.
 Sud-prozeß 460.
 – werk 461.
 Sulfaminbenzoesäure 327,
 347, 348, 350.
 – amid 327.
 Sulfanilsäure 81, 91, 97,
 99, 110, 113, 114, 305,
 323, 383, 406.
 Sulfanilsäureazo-anisidin
 324.
 – anthrol 92.
 – diphenylamin 97.
 – naphthol 90, 91, 92,
 97.
 – phenol 92.
 Sulfo-anthranilsäure 332.
 – benzid 382.
 Sulfobenzoesäure 3, 33,
 334, 348, 349.
 – diamid 348.
 – dichlorid 347.
 – Natriumsalz 344.
 Sulfonal 12.
 Sulfon-azurin 320.
 – cyanin 575.
 – säureblau 100.
 Sulfo-phenylpyrazolon
 carbonsäure 97.
 – salicylsäure 343.
 – toluyldiamin-dicar-
 bonyl-bisoxynaphthyl-
 amindisulfosäure 64.
 Sulfoxylate 659.
 Sulfurylchlorid 329.
 Sulz 124.
 Sumatra-Benzoe 158.
 Suprarenin 538.
 Süßbier 507, 508, 518.
 – Endvergärung 524.
 SÜSSENGUTHS Ätherblase
 1.
 Süßstoffgesetz 357.
 Süßstoff Höchst 346.
 Sweetgum 151.
 Sykose 346.

T.

- Tacamahac-Elemi 159.
 Tacelemisäure 159.
 Taceresen 159.
 Tageslichtbogenlampe
 282.
 Tailings 648.
 Takamyrin 159.
 Talgkerze 206.
 Tannin 111, 128, 346, 748.

- Tannin-bad 126.
 — orange 96.
 Tannole 145.
 Tannolresine 145.
 Tannzapfenextrakt 125.
 Tantal 277.
 — lampe 277, 293.
 Tarnowitzer Ofen 592.
 Tartrazin 97.
 TB-Kohlen 285.
 Teeröl 61, 184.
 Telefunkenzünder 236.
 Tennenmälzerei 446.
 Tepidarium 123.
 Terapin 722.
 Terpen 152, 166.
 Terpentin 164.
 — canadischer 147.
 — öl 125, 165, 166, 672, 674, 675, 721.
 Terrassenmühle 700.
 Tetraäthyl-diamino-benzophenon 388.
 — diaminotriphenyl-carbinolsulfat 11.
 — diaminotriphenyl-methan 11.
 — safranin 73.
 Tetraborsäure 734.
 Tetrachlor-fluorescein 301.
 — kohlenstoff 322, 341, 725.
 Tetrajod-dichlorfluorescein 301.
 — tetrachlorfluorescein 301.
 Tetrakisazofarbstoffe 91.
 Tetramethyl-ammonium-chlorid 406.
 — benzidin 316.
 Tetramethyldiamino-benzhydrol 314, 388.
 — benzhydrolanhydrid 315.
 — benzophenon 40, 315, 387.
 — benzophenonimid-chlorhydrat 40.
 — diphenylcyanmethan 314.
 — diphenylmethan 40, 314, 315.
 — thiobenzhydrol 314.
 — thiobenzophenon 40, 315.
 Tetrazodi-anisol 115.
 — phenyl 89, 102.
 Tetrazonium-salze 85.
 — verbindungen 89.
 Tetronal 12.
 Thapsia-harz 166.
 — säure 166.
 Theobromin-barium 184.
 — bariumnatriumsalicylat 184.
 — natrium 184.
 Thilaven 125.
 Thio-anilin 100.
 — harnstoff 709.
 — indigo 344.
 — kresol 348.
 Thiophen 364, 376, 399.
 Thiophosgen 108.
 Thiopinol 125.
 Thiorubrol 125.
 Thiosalicylsäure 333, 334, 344, 349.
 — amid 349.
 — chlorid 349.
 Thor 239.
 Thoriumoxyd 208, 277.
 Thridax 154.
 Thus 155.
 Tiefbau 763.
 Tierkohle 659, 670.
 Tinkal 730, 736.
 — Raffinierung 737.
 Tinten-minen 705.
 — stifte 704.
 Tisch-lampen 218.
 — maschine 609.
 — sintermaschine 610.
 Titan-chlorür 92.
 — elektrode 276.
 Tiza 731.
 Tolidin 62, 65, 66, 68, 82, 83, 103, 106, 115, 117, 118, 201, 202, 203, 323, 324, 360, 386, 389.
 Tolubalsam 146, 151, 391.
 Toluidin 64, 72, 73, 88, 95, 96, 104, 107, 109, 114, 117, 118, 307, 310, 316, 348, 349, 384.
 — azo-naphthionsäure 203.
 — azo-salicylsäure 100.
 — azo-toluidin 118.
 Toluidine, alkylierte 308.
 Toluidinsulfosäure 99, 307.
 Toluol 301, 302, 303, 326, 349, 350, 352, 354, 361, 363.
 — azo-toluidin 117, 118.
 Toluolsulfamid 333, 346, 347, 350, 354.
 — Oxydation 355.
 — Trennung 355.
 Toluolsulfinsäure 349.
 Toluolsulfochloride 310, 346, 347, 349, 350, 353.
 — Darstellung 352.
 — Trennung 354.
 — Verwendung 354.
 Toluolsulfosäuren 334, 347.
 — Magnesiumsalze 348.
 — Zinksalze 348.
 Tolu-resinotannol 151.
 — safranin 72, 73.
 Toluylen-blau 71, 74.
 — diamin 71, 72, 74, 95, 96, 109, 115, 118, 202, 204, 359, 384, 538.
 — diaminsulfosäure 63, 106.
 — orange 106.
 — rot 71.
 Tolyl-blau 100.
 — naphthylaminsulfosäure 100.
 Tolyl-rosanilindisulfosäure 538.
 — toluylendiamin 73.
 Ton 589, 726.
 Tonerde 613.
 — acetat 568.
 — sulfat 115, 662.
 Torf 756.
 Trachylolsäure 160.
 Transformator 280.
 Traubenzucker 111, 403.
 Trauerartikel 568.
 Treber 471.
 — montejus 463.
 — Zusammensetzung 472.
 Triamino-azobenzol 80, 93, 96.
 — benzol 378, 380.
 Tribromphenol 342.
 Trichlor-benzol 369, 370.
 — äthylen 725.
 Trieure 432.
 Trimethyl-amin 406.
 — glykokoll 405.
 Trinitranilin 380.
 Trinitro-benzoesäure 331, 377.
 — benzol 332, 377, 380.
 — diphenylamin 40, 113, 380.
 — diphenylaminorange 113.
 — diphenylsulfon 381.
 — toluol 331, 332.
 Trional 12.
 Trioxy-benzoesäure 345.
 — benzophenon 387.
 — methylanthrachinon 157.
 Triphenylen 365.
 Triphenylpararosanilindisulfosäure 186.
 — trisulfosäure 186.
 Trisazofarbstoffe 90.
 Trockendienst 774.
 Trockenofen 771.
 Trockenpochwerke 20.
 Trommel-mälzerei 450.
 — maschine 608.
 — siebe 25.
 — sintermaschine 608.
 Tronarot 107.
 Tropenexportbier 515.
 Trypanrot 318.
 Tryptase 441.
 Tuberosenblütenöl 392.
 Tuchbraun 107, 317, 342.
 Tuchbräun 517.
 Tuch-orange 317.
 — rot 80, 98, 118.
 Türkei, Bleiproduktion 653, 656.
 TURNERS Gelb 697.
 Tussah-Bleiche 672.
 Tyrosin 420.
- U.**
- Über-blaupinkverfahren 578.
 — borsäure, Magnesiumsalz 666.
 Über-borsäure, Natrium-salz 667.
 — schwefelsäure, Kalium-salz 666.
 — wallungsharze 163.
 Uhrlampe 207.
 Ulexit 730, 731.
 Umba-Opoponax 155.
 Umbelliferen-harze 145.
 — Opoponax 155.
 Umbelliferon 145, 153, 154.
 Ungarn, Biererzeugung 533.
 — Braustoffverbrauch 533.
 — Gerstenanbau 530.
 Union Fast Claret 120.
 Universal - Dosenfüllmaschine 725.
 Unkrautauslesemaschinen 432.
 Unter-chlorigsäure Salze 660.
 — gärung 486, **487**, 489.
 — hefen 486.
 — läufermühle 22.
 — schurer 21.
 — schwefligsaures Barium 183.
 — schwefligsaures Natrium 125.
 Uranoxyd 399.
 Uviolglas 288.
- V.**
- Vakuum-eintauchtrommel 555.
 — trockentrommel 555.
 Valeriansäure-bornylester 754, 755.
 Vanillin 151, 152, 158, 162, 309, 327.
 — Schwefelsäurereaktion 147.
 Venetianerweiß 693.
 Ventilatoren 234.
 Verbindung $C_{19}H_{16}O_5$ 40.
 Vereinigte Staaten, Bierausfuhr 534.
 — Bierbesteuerung 529.
 — Biereinfuhr 534.
 — Biererzeugung 533.
 — Bierkonsum 534.
 — Bleifarbenproduktion 692.
 — Bleiproduktion 653, 654.
 — Brauereien 533.
 — Gerstenanbau 530.
 — Hopfenanbau 530.
 Vereinsparaffinkerze 261.
 Veronal 168.
 Veroneser Gelb 697.
 Verseifungszahl 146.
 Victoriablau 388.
 Viktoriaviolett 92, 99.
 Viol-anilin 75.
 — anthren 313.
 — anthron 313.
 Violursäure 168.

Viridanthren 314.
 Vitriolbleierz 716.
 Vollbäder 129.
 Vor-herd 34
 — maischverfahren 469.
 — schaltdrosselspule 280.
 — schaltwiderstand 280.
 — setzmaschine 28.

W.

Wachs, Bleichung 679.
 — kerze 206.
 — kohlen 759.
 — politur 719.
 Waggonlampe 249.
 Waldweihrauch 163.
 Walkgelb 100.
 Walrat 538.
 — kerze 206.
 Walzwerke 18, 19.
 Wandarme 218.
 Wände 14.
 Wasch-pfanne 35, 36.
 — pulver 664, 667.
 Washingtonlampe 256.
 Wasser-badkessel 723.
 — dampf 135.
 — reinigung 170.
 Wasserstoff 43, 135, 136,
 137, 138.
 — Sauerstoffflamme 43.
 — superoxyd 61, 128,
 168, 179, 659, 663,
 665, 671, 672, 673,
 674, 675, 677, 678,
 679, 712, 746.
 Wasserstrahlgebläse 233,
 Water jacket 616.
 Wechselstrom-Bogen-
 lampe, Betriebskosten
 297.
 Weich-blei 654.
 — harze 144.
 — zerkleinerung 18.
 — wasser 415.
 Weihestephanbräu 517.
 Weihrauch 155.
 Wein-geist 126.
 — öl 6.
 — säure 13, 122, 127,
 400, 403, 412.
 — säureäthylester 12.
 — stein 122.
 Weiß-bier 427, 504, 507,
 508, 518.
 — blei 708.

Weiß-bleierz 582, 583.
 — giltigerz 584.
 — hornerz 708.
 Weizen-mehl 122.
 — stärke 122.
 Werkblei, Zusammen-
 setzung 623.
 Whitecylinder 684.
 Wiener Bier 513, 517.
 Windröstprozeß 597.
 Windröstung 597.
 — Apparate 605.
 — Theorie 598.
 Windseparation 17, 39.
 Wintergrünöl 334, 342.
 Wipper 39.
 Wismut-brandbinde 168.
 — eiweiß 538.
 — metahydroxyd 538.
 — methyldigallus-
 saures 537.
 — nitrat 538.
 — oxychlorid 538.
 — oxyd 712.
 — Raffination 639.
 — subnitrat 168, 538.
 Witherit 169, 170, 172,
 174, 175, 177, 181.
 Wolfram 278.
 — drahtlampe 294, 297,
 298.
 — lampe 278, 293.
 Woll-echtblau 73.
 — echtviolett 73.
 — grün 388.
 WOOD-Metall 586.
 Wood-Oil 148.
 Wotan-Fokuslampe 298.
 — Halbwattlampe 295.
 Wubs 748.
 Württemberg,
 Bierbesteuerung 526.
 — Biererzeugung 533.
 — Brauereien 533.
 — Braustoffverbrauch
 533.
 Würze, Anstellen 492.
 — Anstellhefe 494.
 — Ausschlagen 476.
 — Eiweißbestimmung
 522.
 — Extraktberechnung
 522.
 — Farbe 522.
 — Farbtypus 522.
 — Gewinnung 458.
 — Hauptgärung 481.
 — Kochen 472.

Würze, Kühlanlage 479.
 — Kühlen 478.
 Wurzelpech 163.
 Würze, Maltose-
 bestimmung 522.
 — Säurebestimmung
 522.
 — Spez. Gew. 522.
 — Untersuchung 522.
 — Vergärung 484.
 Würzpflanze 460.

X.

Xanthon 342, 343.
 Xanthopikrit 393.
 Xylan 420.
 Xylengelb 97.
 Xylidin 83, 88, 97, 98,
 120.
 — azo-naphtholdisulfo-
 säure 98.
 — azo-R-säure 92, 98.
 — formaldehydhydrosul-
 fit 670.
 — ponceau 98.
 — scharlach 98.
 Xylol 7, 361, 363.
 — sulfosäure 7.
 Xylose 420.
 Xylylendiamin 120.

Y.

Ylang-Ylangöl 391, 392.
 Yucatan-Sisal 544.

Z.

Zahnpulver 535.
 Zain 539.
 Zedernholz 706.
 Zehnstempel-Pochwerk
 21.
 Zentrifugal-aufbereitung
 17, 39.
 — pendelmühle 23.
 Zeo-Bäder 128.
 Zerkleinerungsmaschinen
 18.
 Ziehrohr 678.
 Zimtalkohol 150.
 Zimtsäure 145, 150, 151,
 156.
 — äthylester 151.
 — benzoeresinolester 158.
 — benzoeresinotannol
 158.

Zimtsäure-benzylester
 150, 151.
 — glykolester 11.
 — peruresitannolester
 150.
 — phenylpropylester
 151, 158.
 — storesinester 151.
 — zimtester 151, 156,
 158.
 Zink 640.
 — bleichflüssigkeit 662.
 — blende 584.
 — borate 744.
 — carbonat 116.
 — chlorid 9, 40.
 — formaldehydsulfoxy-
 lat 675.
 — hypochlorit 662.
 — oxyd 538, 612, 649.
 — perborate 750.
 — staub 315, 320.
 — sulfat 662.
 — sulfid 646.
 — weiß 696.
 Zinn 640, 703.
 — blei 651.
 — chlorür 92.
 — natriumphosphat 575.
 — tetrachlorid 116.
 Zirkon 239.
 — licht 207.
 — oxyd 277.
 Zitronin 97.
 Zörnigscher Fluß 585.
 Zucker, Bleichung 679.
 — Gärung 400.
 Zuckerin 346.
 ZUCKERSche Kohlen-
 säurebäder 127.
 — Sauerstoffbäder 128.
 Zug-ampel 219.
 — zylinder 207.
 Zünder, elektrische 236,
 245.
 Zünd-hölzer 171.
 — kirschen 179.
 — uhren 236, 240.
 — vorrichtungen 235.
 Zwei-lochbrenner 208.
 — maischverfahren 469.
 — röhrenbrenner 248.
 Zwischenlichtquellen
 262.
 Zyklone 39.
 Zylinderofen 605.

7642492



3 1378 00764 2492

TP9
U41
v.2
1915

Ullmann, F.
Enzyklopädie der technisch-
en chemie.

40075

NON-CIRCULATING

40075

